

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-220740

(43) 公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 0 3	G 0 3 F	7/004
	7/039	5 0 1		7/039

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平7-30814

(22) 出願日 平成7年(1995)2月20日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 落合 為一

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 亀山 泰弘

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

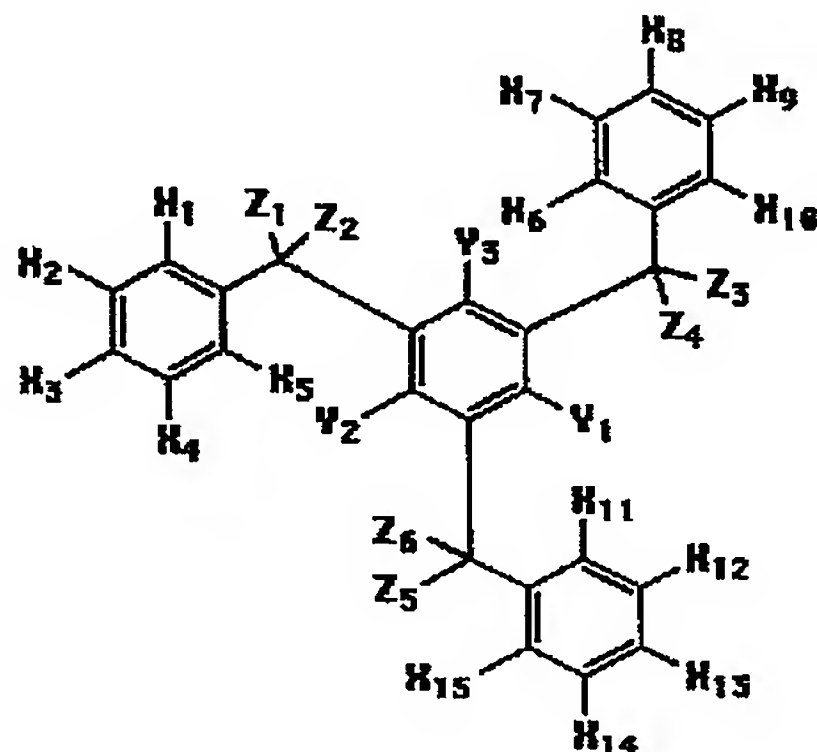
(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

【目的】 高解像力を有するポジ型フォトレジストを提供する。

【構成】 アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤及び、下記構造式(1)で表される化合物を含むことを特徴とするポジ型感光性組成物。

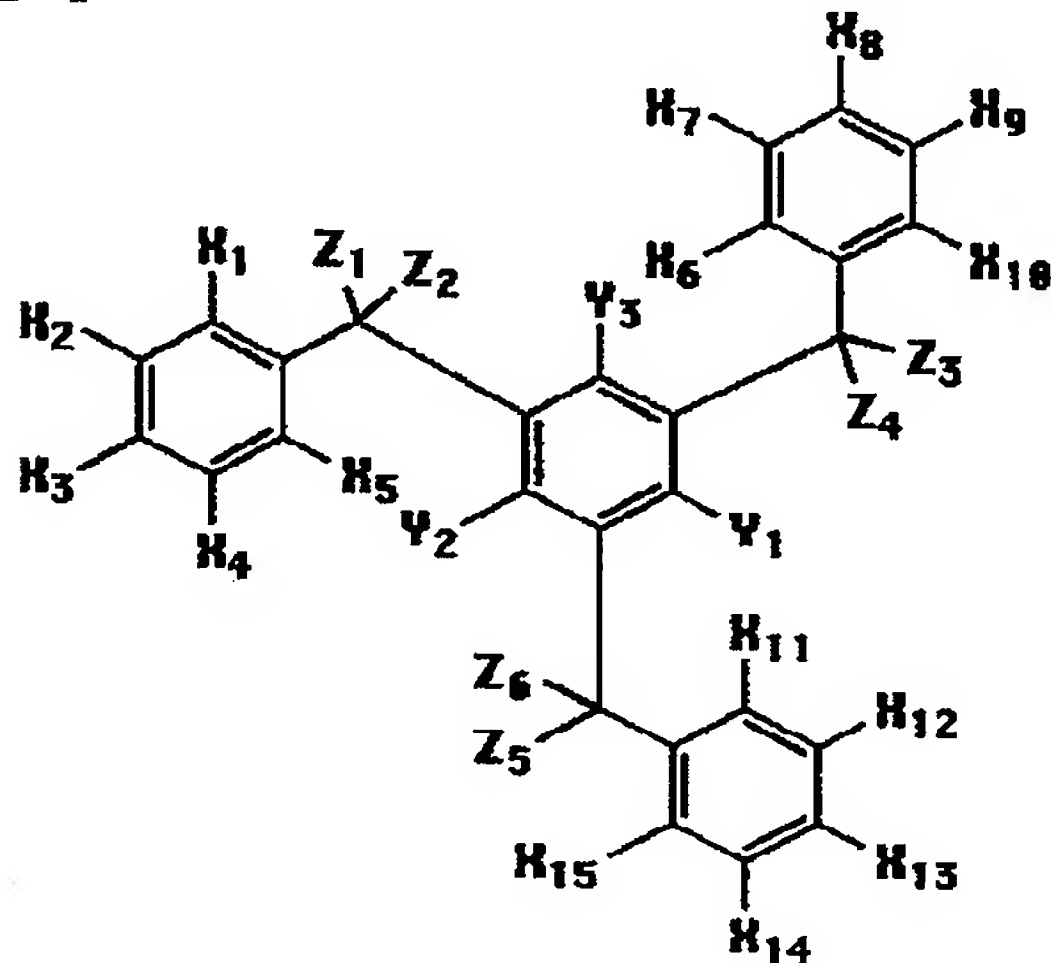
【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤及び、下記構造式 (1) で表される化合物を含むことを特徴とするポジ型感光性組成物。

## 【化 1】



(1)

(但し、構造式 (1) において、 $X_1 \sim X_{15}$  は独立に水素原子、アルキルオキシカルボニルオキシ基、水酸基または、アルキル基を表わし、 $Y_1 \sim Y_3$  は独立に水素原子、アルキルオキシカルボニルオキシ基または水酸基を表わし、 $Z_1 \sim Z_6$  は、独立に水素原子またはアルキル基を表わす。但し、 $X_1 \sim X_{15}$  および  $Y_1 \sim Y_3$  からなる群から選ばれる少なくとも 1 個がアルキルオキシカルボニルオキシ基であり、かつ少なくとも 3 個がアルキルオキシカルボニルオキシ基または水酸基である。)

【請求項 2】 該構造式 (1) において、 $X_1 \sim X_5$  の少なくとも 1 個がアルキルオキシカルボニルオキシ基または水酸基であり、かつ、 $X_6 \sim X_{10}$  の少なくとも 1 個がアルキルオキシカルボニルオキシ基または水酸基であり、かつ、 $X_{11} \sim X_{15}$  の少なくとも 1 個がアルキルオキシカルボニルオキシ基または水酸基であり、かつ、 $X_1 \sim X_{15}$  の少なくとも 1 個がアルキルオキシカルボニルオキシ基であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 3】 該構造式 (1) において、 $Y_1 \sim Y_3$  の少なくとも 1 個がアルキルオキシカルボニルオキシ基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 4】  $Y_1 \sim Y_3$  の少なくとも 2 個がアルキルオキシカルボニルオキシ基または水酸基であることを特徴とする請求項 3 に記載のポジ型感光性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は一般に輻射線に感応するポジ型感光性組成物に関するものであり、詳しくはアル

カリ可溶性樹脂、光酸発生剤及び、酸不安定基を有する特定化合物を含むことを特徴とするポジ型感光性組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体集積回路の高集積度化は、一般に言われるように 3 年間に 4 倍のスピードで進行し、例えばダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー (DRAM) を例にとれば、現在では、4 Mビットの記憶容量を持つものの本格生産が開始されている。それにもない集積回路の生産に不可欠のフォトリソグラフィ技術に対する要求も年々きびしくなっている。例えば、4 Mビット DRAM の生産には、 $0.8 \mu\text{m}$  レベルのリソグラフィ技術が必要とされ、更に高集積度化の進んだ 16 MDRAM においては、 $0.5 \mu\text{m}$  レベルのリソグラフィ技術が必要とされると予想されている。これにもない、レジストの露光に用いられる波長も、水銀灯の g 線 ( $436 \text{ nm}$ ) から i 線 ( $365 \text{ nm}$ )、さらに KrF エキシマレーザ光 ( $248 \text{ nm}$ ) へと短波長化が進んでいる。ところが従来のナフトキノンジアジド系化合物を感光剤とするポジ型フォトレジストでは、KrF エキシマレーザ光などの遠紫外領域の光に対しては透過率が非常に低く、低感度かつ低解像力となってしまう。このような問題を解決する新しいポジ型レジストとして、酸触媒反応によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大するような化合物と光の作用より酸を生成する光酸発生剤とからなる化学増幅型ポジ型フォトレジストが種々提案されている。このような化学増幅型ポジ型フォトレジストにおいては、特に高解像力を得るために、酸触媒反応によりアルカリ現像液に対する溶解性が著しく増大するような化合物の構造が非常に重要である。例えば、特開平 4-37760 号公報には、かかる化合物として、 $t$ -ブトキシカルボニルオキシ化ビスフェノール A を使用することが開示されており、該化合物を含有する組成物は、ある程度の解像度を達成しうるが、更に高解像度を達成し得る組成物が望まれている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 化学増幅型ポジ型フォトレジストの解像力を高くするためには、露光により発生した酸が、フォトレジスト組成物の構成成分に結合する酸不安定基に有効に作用し、露光量に対するレジスト膜のアルカリ溶解性変化を大きくすることが必要である。

## 【0004】

かかる知見に基づき鋭意検討した結果、光酸発生剤を含有するポジ型感光性組成物に酸不安定基を有する特定の構造の化合物を含有する場合には、光酸発生剤を含有する公知のポジ型フォトレジスト組成物と比較して、解像力の高い化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物が得られることを見だし本発明に至った。即ち、本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決し、遠紫外領域の光を用いたハーフミクロンリソグラフィ

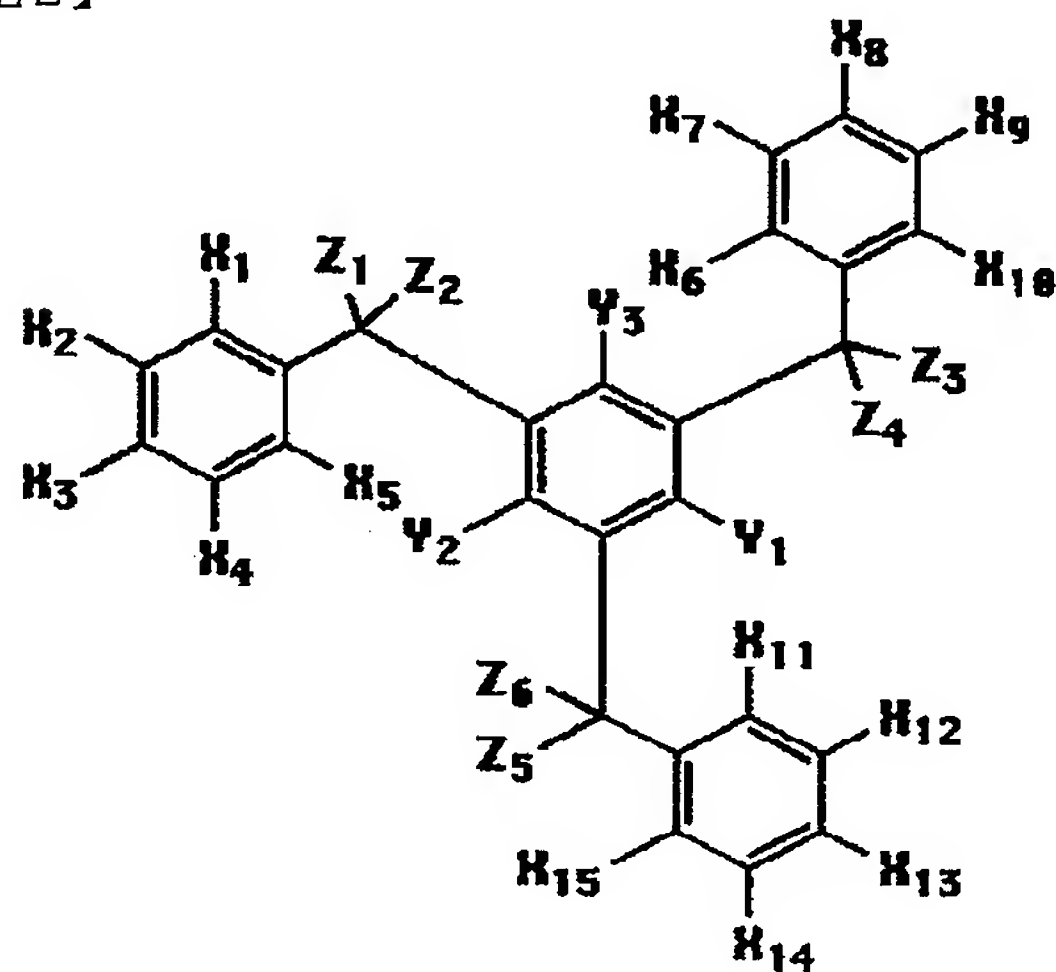
に対応できる、高解像力を有する化学増幅型ポジ型フォトレジストを提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明の要旨は、アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤及び、下記構造式(1)で表される化合物を含むことを特徴とするポジ型感光性組成物。

#### 【0006】

#### 【化2】



(1)

【0007】(但し、構造式(1)において、 $X_1 \sim X_{15}$ は独立に水素原子、アルキルオキシカルボニルオキシ基、水酸基または、アルキル基を表わし、 $Y_1 \sim Y_3$ は独立に水素原子、アルキルオキシカルボニルオキシ基または水酸基を表わし、 $Z_1 \sim Z_6$ は、独立に水素原子またはアルキル基を表わす。但し、 $X_1 \sim X_{15}$ および $Y_1 \sim Y_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1個がアルキルオキシカルボニルオキシ基であり、かつ少なくとも3個がアルキルオキシカルボニルオキシ基または水酸基である。)に存する。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、アルカリ可溶性樹脂としてはそれ自体アルカリ可溶性を有し、かつ該樹脂、後述の光酸発生剤及び構造式(1)で表わされる化合物を含む組成物からなる塗布膜を露光後、現像した場合に、該塗布膜の露光部がアルカリ可溶性となり、アルカリ現像液に溶出し、均一なレジスト膜形成能のあるものなら、すべて用いられ得るが、通常ノボラック樹脂、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、またはこれらの誘導体などが用いられる。かかるアルカリ可溶性樹脂の中でも、アルカリ可溶性付与基の一部が保護基で保護されており、露光後、酸の作用によって該保護基が分解し、アルカリに対する溶解性が増大するアルカリ可溶性樹脂が好ましい。尚、アルカリ可溶性付与基とは、アルカリ可溶性樹脂中のフェノール性水酸基、脂肪族アルコール

性水酸基、脂肪族カルボン酸基等であり、保護基とは *i*-プロピルオキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等の総炭素数2~7のアルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。特に好ましくはポリビニルフェノールおよびその誘導体であり、なかでも、フェノール性水酸基の一部が保護基で保護されたポリビニルフェノール誘導体である。

【0009】ポリビニルフェノール及びその誘導体としては、具体的には、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-(*o*-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(*m*-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(*p*-ヒドロキシフェニル)プロピレンなどの芳香環又はビニル基上に炭素数1~4のアルキル基等の置換基を有していてもよいヒドロキシスチレン類の単独または2種以上をラジカル重合開始剤またはカチオン重合開始剤の存在下で重合した樹脂、または該樹脂中のフェノール性水酸基の一部が保護基で保護された構造を有する樹脂が用いられる。また、重合後樹脂の吸光度を下げるために水素添加を行なったものを用いてもよい。アルカリ可溶性樹脂の分子量はポリスチレン換算値(GPC測定)で、1,000~100,000、好ましくは1,500~50,000のものが用いられる。

【0010】アルカリ可溶性樹脂の分子量が、この範囲よりも小さいとレジストとしての十分な塗膜が得られず、この範囲よりも大きいと未露光部分のアルカリ現像液に対する溶解性が小さくなり、レジストのパターンが得られない。アルカリ可溶性樹脂がポリビニルフェノールまたはその誘導体である場合、保護基で保護されたフェノール性水酸基の割合は90%以下が好ましく、特に80%以下が好ましい。又、保護基としては、アルキル基が炭素数3~6の2級又は3級アルキルであるアルキルオキシカルボニル基が好ましい。

【0011】光酸発生剤としては、露光に用いられる光によって、酸を発生するものであれば、何でも用いることができるが、具体的には、たとえば、トリス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、トリス(トリブロメチル)-*s*-トリアジン、トリス(ジブロメチル)-*s*-トリアジン、2,4-ビス(トリブロメチル)-6-*p*-メトキシフェニル-*s*-トリアジンなどのハロアルキル基含有*s*-トリアジン類、1,2,3,4-テトラブロモブタン、1,1,2,2-テトラブロモエタン、四臭化炭素、ヨードホルムなどのハロゲン置換パラフィン系炭化水素類、ヘキサブロモシクロヘキサン、ヘキサクロロシクロヘキサン、ヘキサブロモシクロドデカンなどのハロゲン置換シクロパラフィン系炭化水素、ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、ビス(トリブロメチル)ベンゼンなどのハロアルキル基含有ベンゼン誘導体、トリブロメチルフェニルスルホン、トリクロロメチルフェニルスルホン等のハロアルキル基含有スルホン



化合物類、2, 3-ジブロモスルホランなどのハロゲン含有スルホラン化合物、トリス(2, 3-ジプロモプロピル) イソシアヌレートなどのハロアルキル基含有イソシアヌレート類、トリフェニルスルホニウムクロライド、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメチルスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネートなどのスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネートなどのヨードニウム塩、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸フェニル、1, 2, 3-トリ(p-トルエンスルホニル) ベンゼン、p-トルエンスルホン酸ベンゾインエステル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸ブチル、1, 2, 3-トリ(メタンスルホニル) ベンゼン、メタンスルホン酸フェニル、メタンスルホン酸ベンゾインエステル、トリフルオロメタンスルホン酸メチル、トリフルオロメタンスルホン酸エチル、トリフルオロメタンスルホン酸ブチル、1, 2, 3-トリ(トリフルオロメタンスルホニル) ベンゼン、トリフルオロメタンスルホン酸フェニル、トリフルオロメタンスルホン酸ベンゾインエステル、などのスルホン酸エステル類、ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類、ジ(フェニルスルホニル) ジアゾメタンなどのスルホンジアジド類、o-ニトロベンジル-p-トルエンスルホネートなどのo-ニトロベンジルエステル類、N, N'-ジ(フェニルスルホニル) ヒドラジドなどのスルホンヒドラジド類などが挙げられる。

【0012】本発明のポジ型感光性組成物は、前記アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤と共に、前記構造式(1)で表わされる化合物を含有することに特徴があるが、構造式(1)の化合物は酸の作用により分解し該組成物のアルカリに対する溶解性を増大する機能を有する。構造式(1)で表される化合物は特に限定されないが、通常 $X_1 \sim X_{15}$ で表わされるアルキル基は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を、 $Z_1 \sim Z_6$ で表わされるアルキル基は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表わし、又、アルキルオキシカルボニルオキシ基を構成するアルキル基は通常 $C_1 \sim C_6$ アルキ

ル基である。特に、該構造式(1)において、 $X_1 \sim X_5$ の少なくとも1個がアルキルオキシカルボニルオキシ基または水酸基であり、かつ、 $X_6 \sim X_{10}$ の少なくとも1個がアルキルオキシカルボニルオキシ基または水酸基であり、かつ、 $X_{11} \sim X_{15}$ の少なくとも1個がアルキルオキシカルボニルオキシ基または水酸基であり、かつ、 $X_1 \sim X_{15}$ の少なくとも1個がアルキルオキシカルボニルオキシ基であることが好ましい。

【0013】又、 $Y_1 \sim Y_3$ の少なくとも1個が、アルキルオキシカルボニルオキシ基であるのが好ましく、更にかかる要件を満たし、かつ、 $Y_1 \sim Y_3$ の少なくとも2個がアルキルオキシカルボニルオキシ基又は水酸基であるのが好ましい。なかでも、該構造式(1)において、アルキルオキシカルボニルオキシ基及び水酸基の合計数が3個以上10個以下であり、かつ、アルキルオキシカルボニルオキシ基の個数 $m$ がアルキルオキシカルボニルオキシ基の個数 $m$ と水酸基の個数 $n$ との合計に占める割合( $m/(m+n)$ )が0.2以上であるのが好ましく、更に0.4以上であるのが好ましい。

【0014】該構造式(1)で表される化合物中のアルキルオキシカルボニルオキシ基の数が少ないか、または、該構造式(1)で表される化合物中の水酸基の数が多いと、レジスト膜の未露光部の残膜率が低下し、解像性が低下する傾向にある。また、該構造式(1)で表される化合物のアルキルオキシカルボニルオキシ基及び水酸基の合計数が少ないと、露光部分のレジスト膜の溶解速度が低下し、未露光部分との溶解速度差が、不十分となり解像性が低下する傾向にある。

【0015】尚、アルキルオキシカルボニルオキシ基のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、neo-ペンチル基、n-ヘキシル基などの炭素数1以上6以下のアルキル基が挙げられるが、なかでも、炭素数3以上6以下の2級又は3級アルキル基が好ましい。 $Z_1 \sim Z_6$ は水素原子又はメチル基が好ましい。

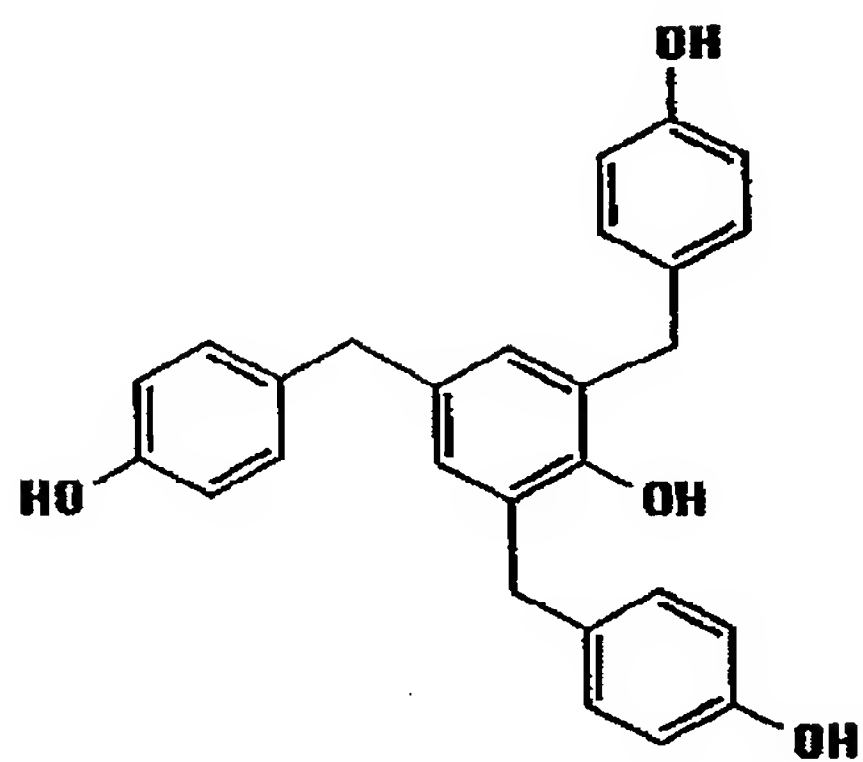
【0016】該構造式(1)で表わされる化合物は、相当するフェノール化合物の水酸基の全部あるいは一部を炭酸エステル化して得ることができる。該構造式(1)の化合物としては、具体的には、たとえば下記に例示の化合物の水酸基の全部あるいは一部を炭酸エステル化した構造の化合物が挙げられる。

【0017】

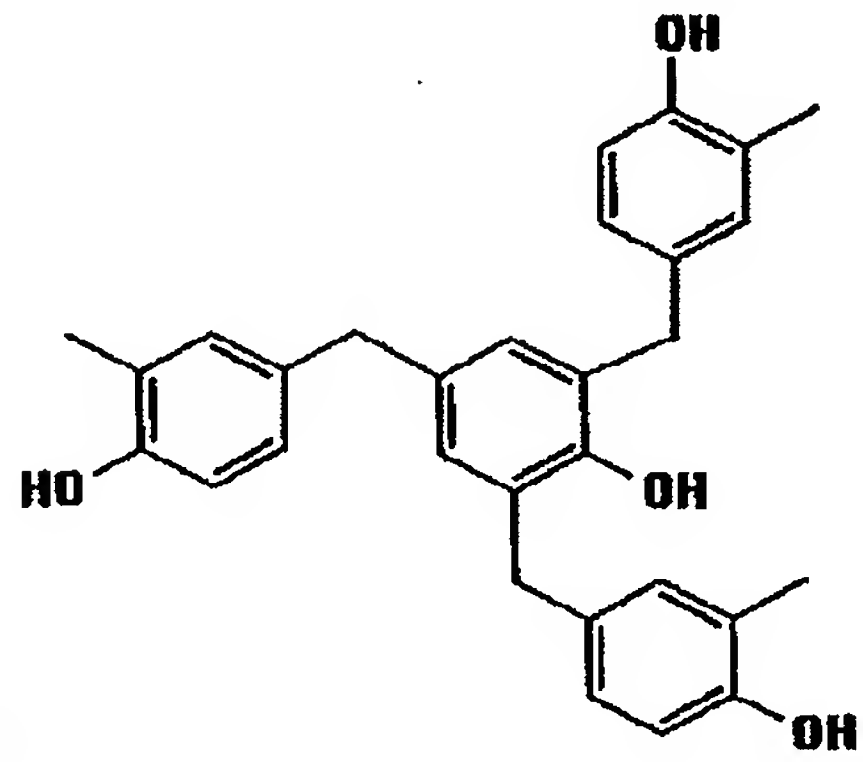
【化3】

7

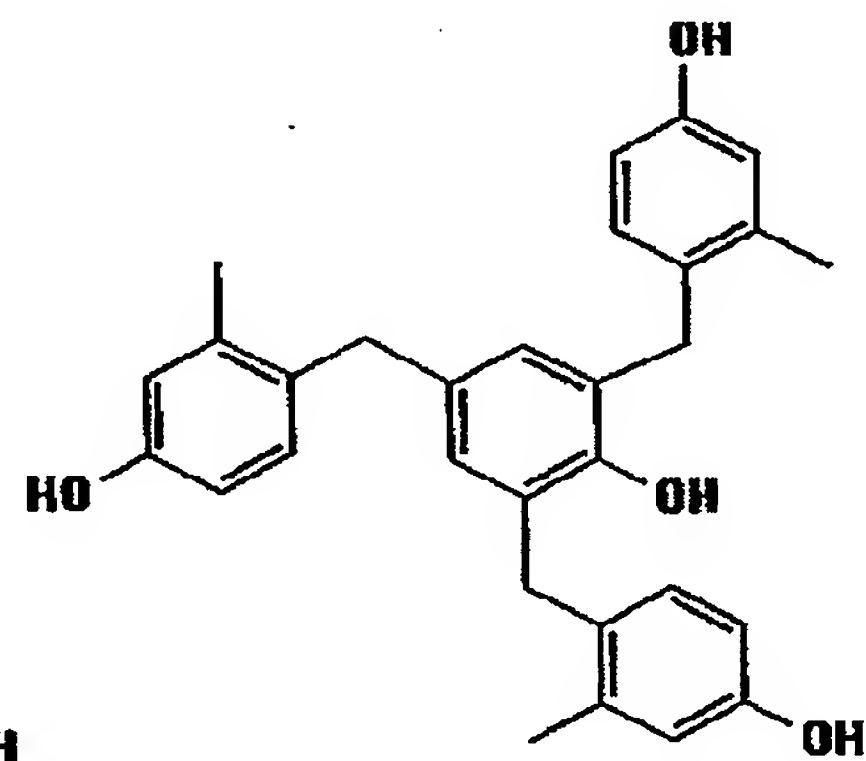
8



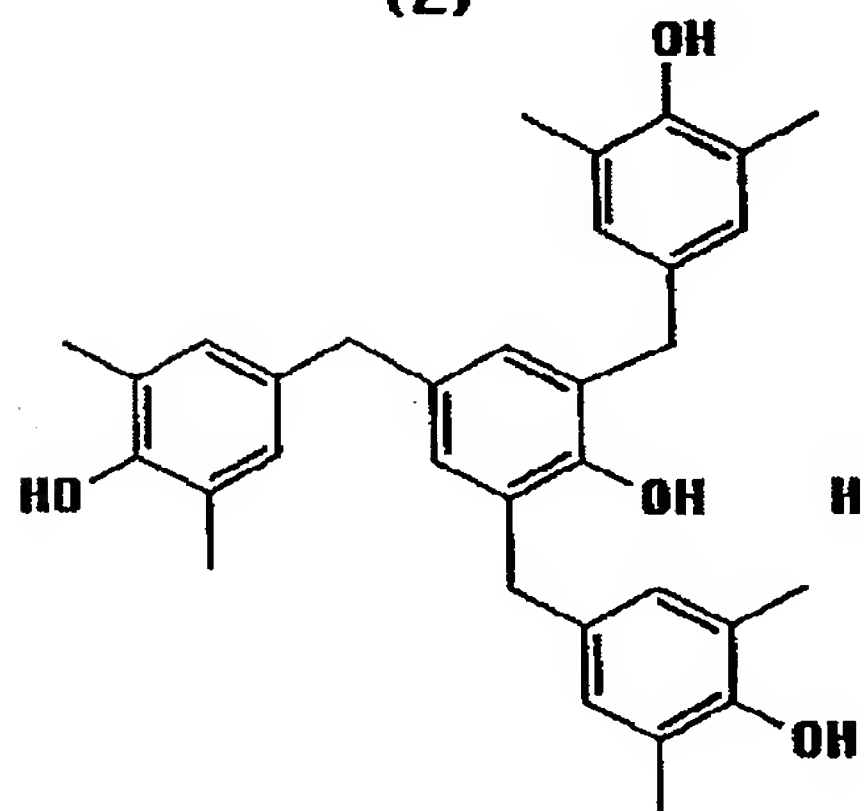
(2)



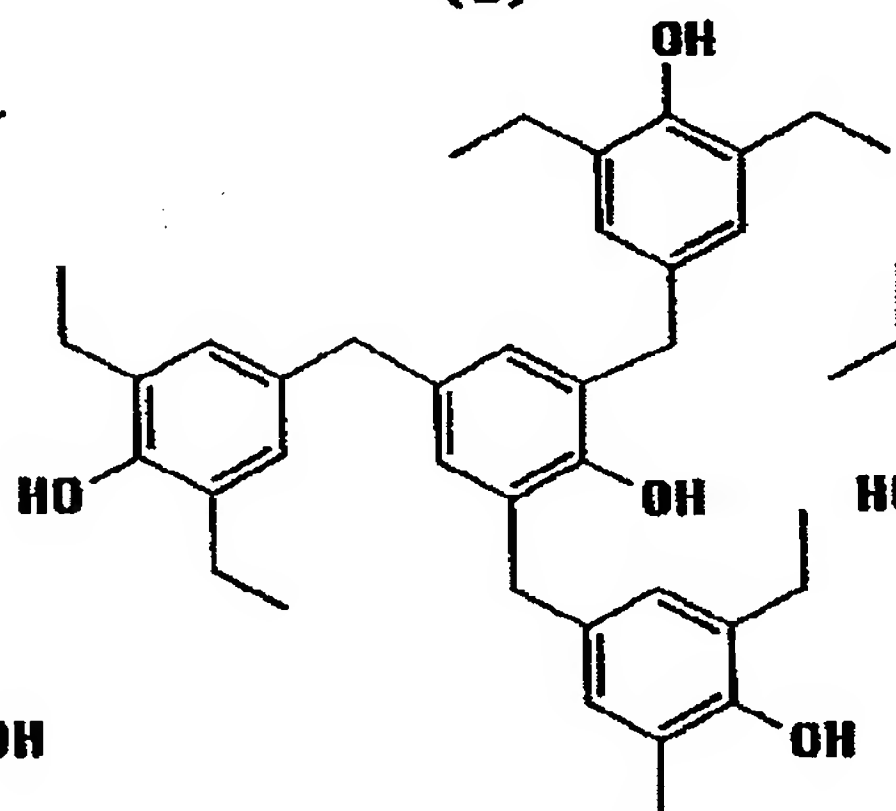
(3)



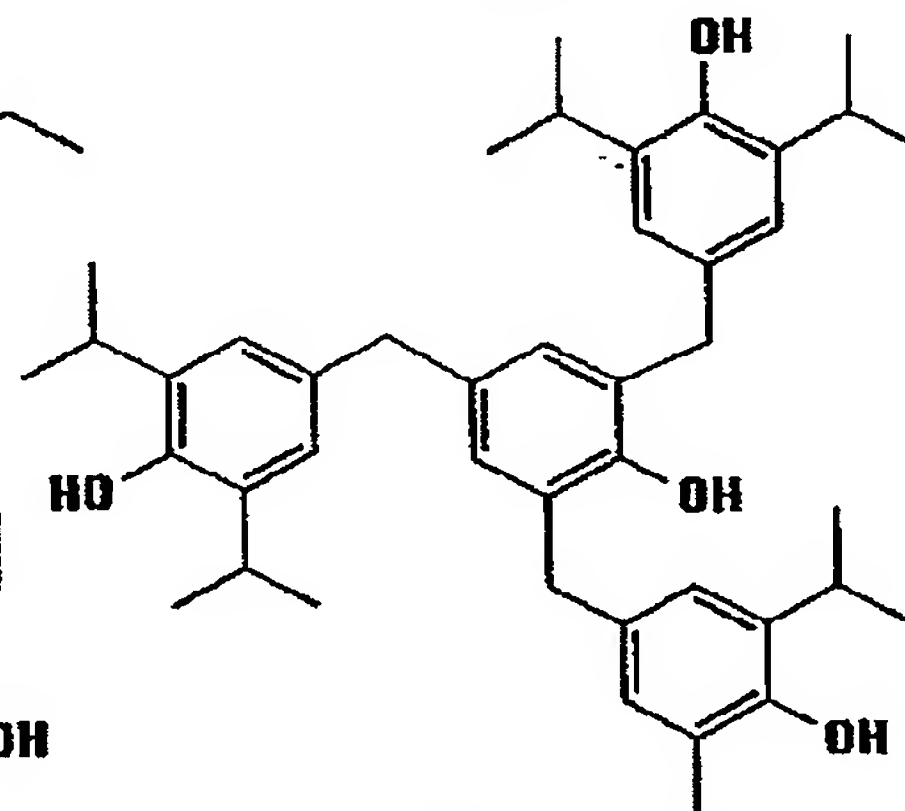
(4)



(5)



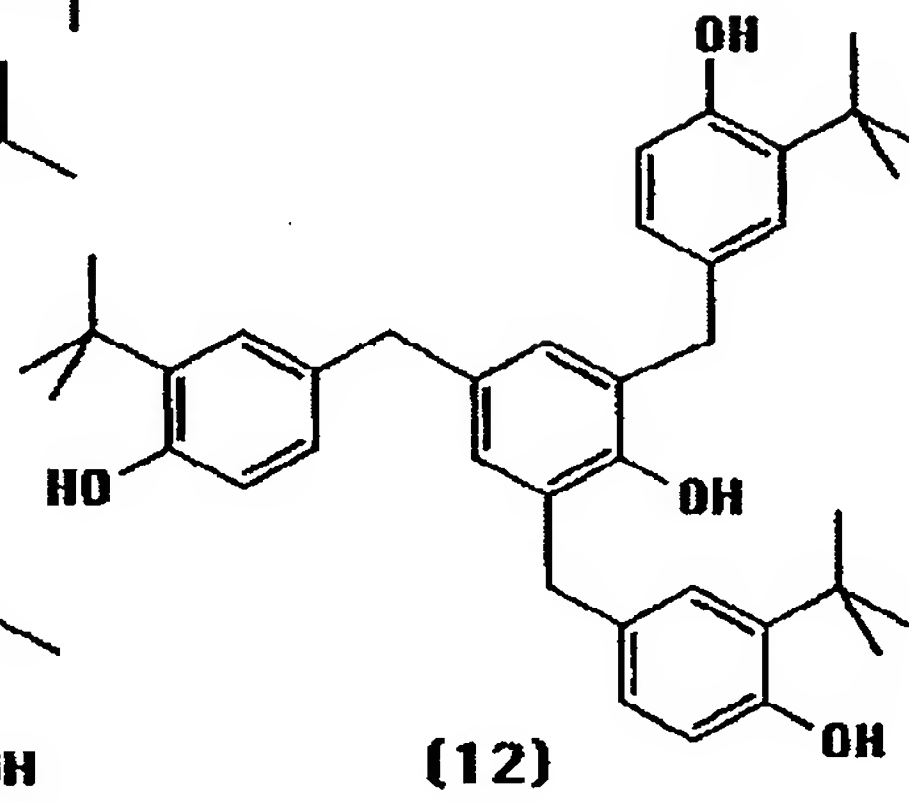
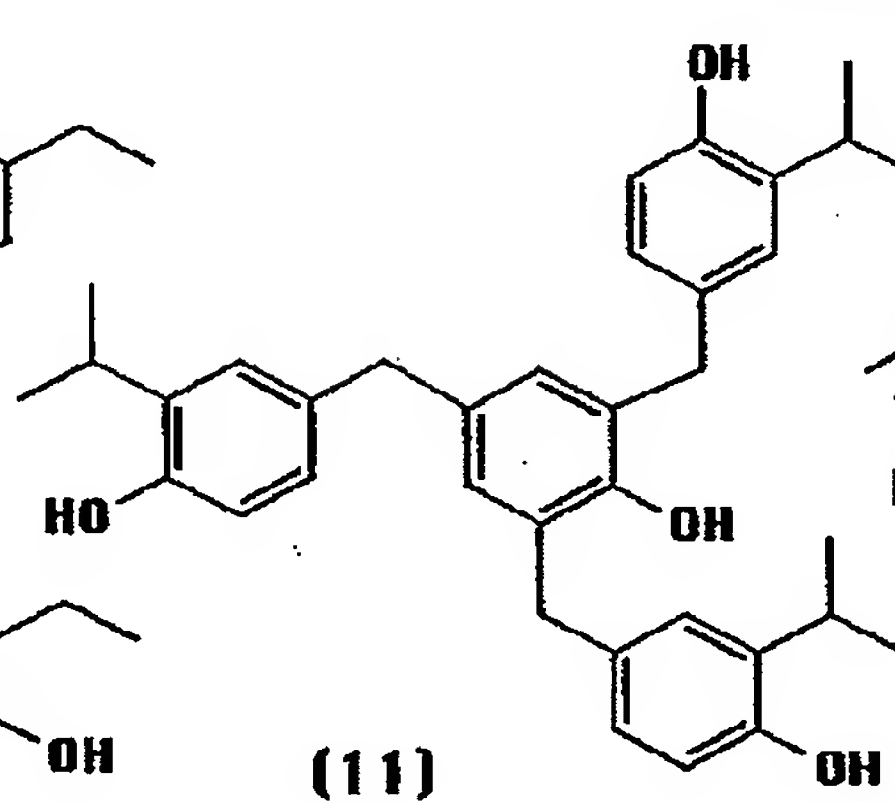
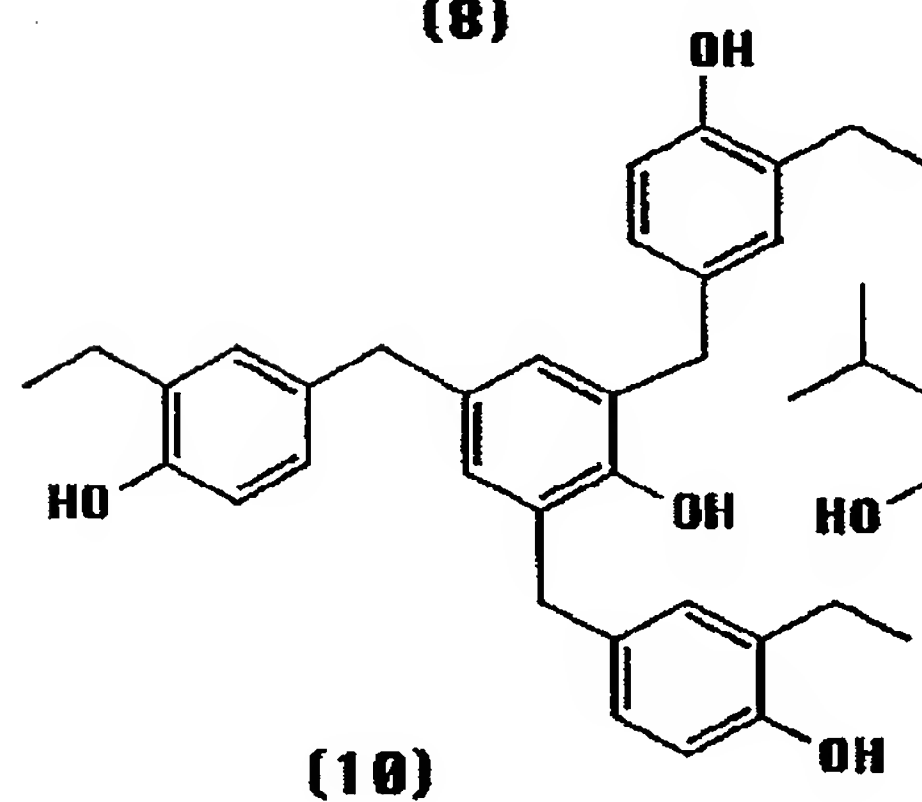
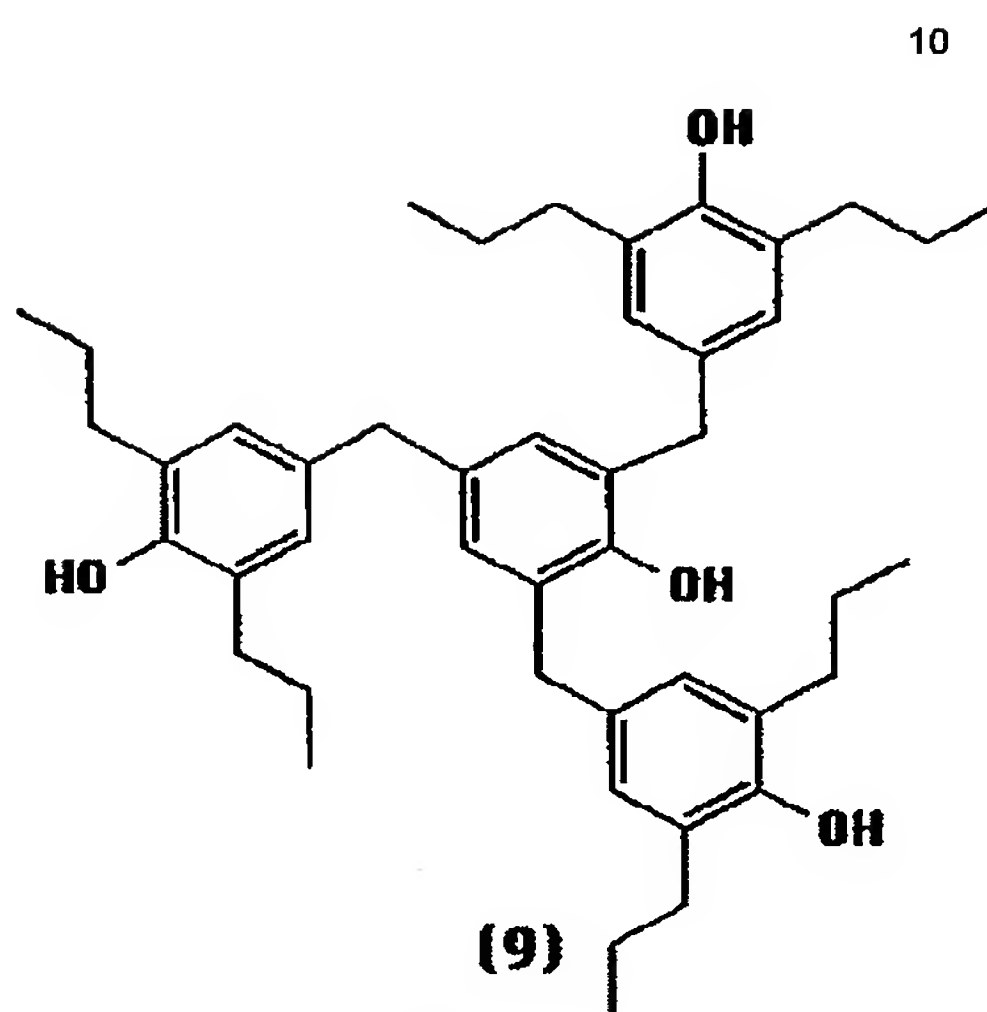
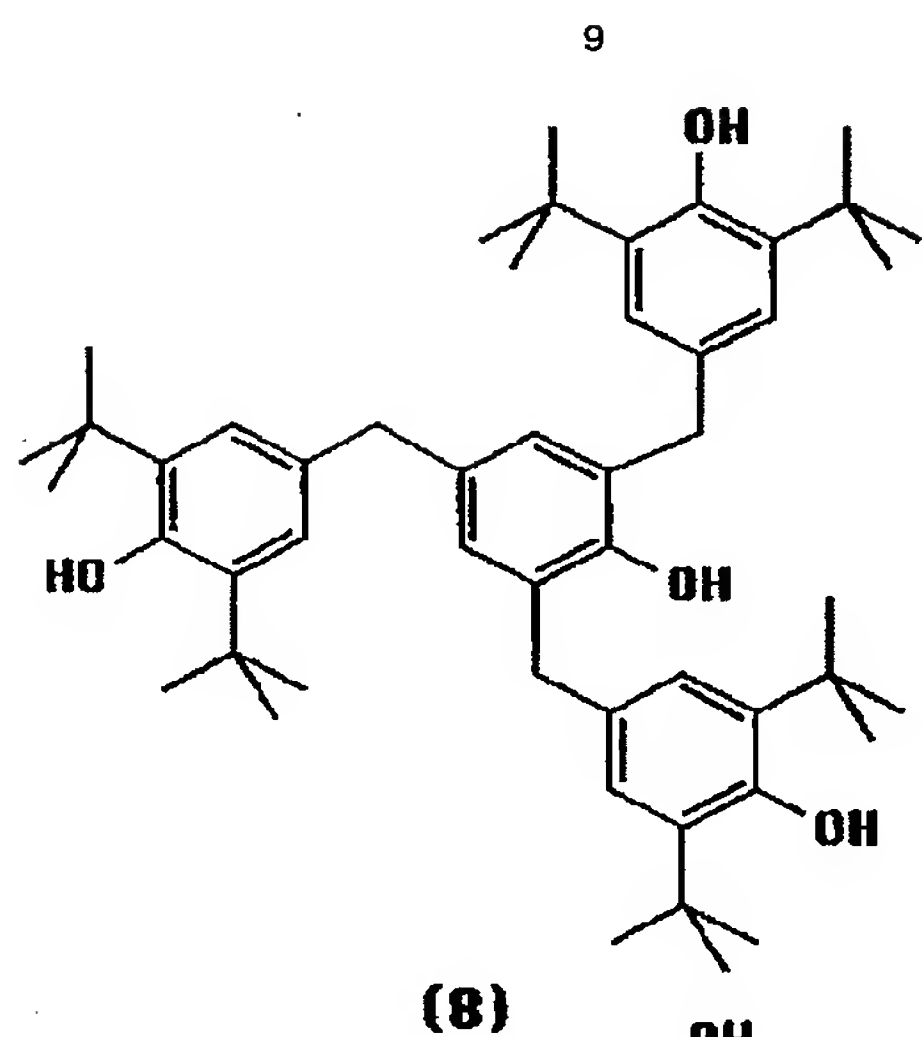
(6)



(7)

【0018】

【化4】

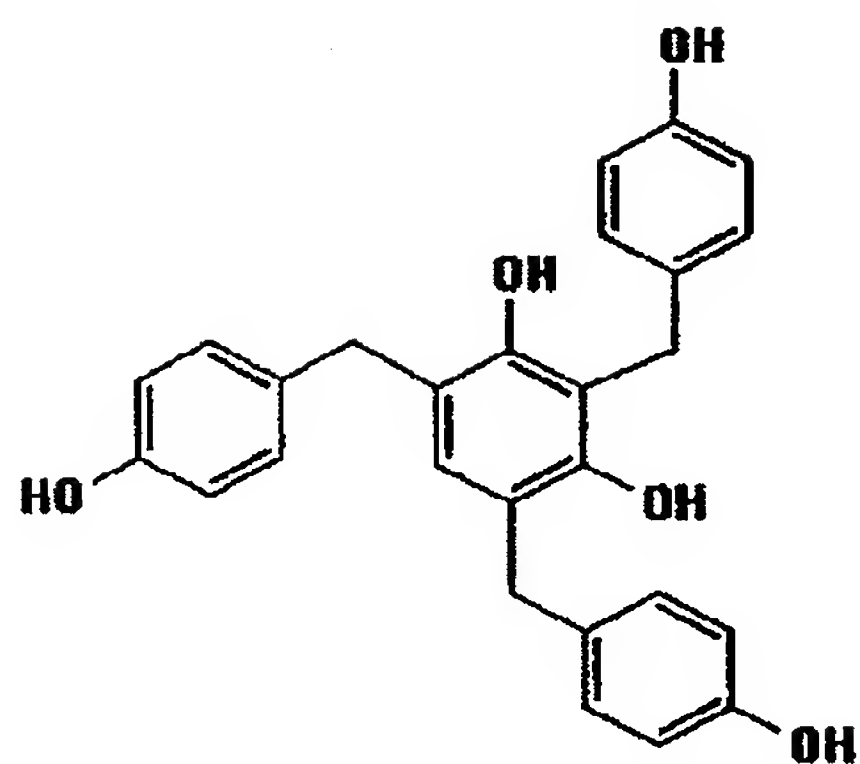


【0019】

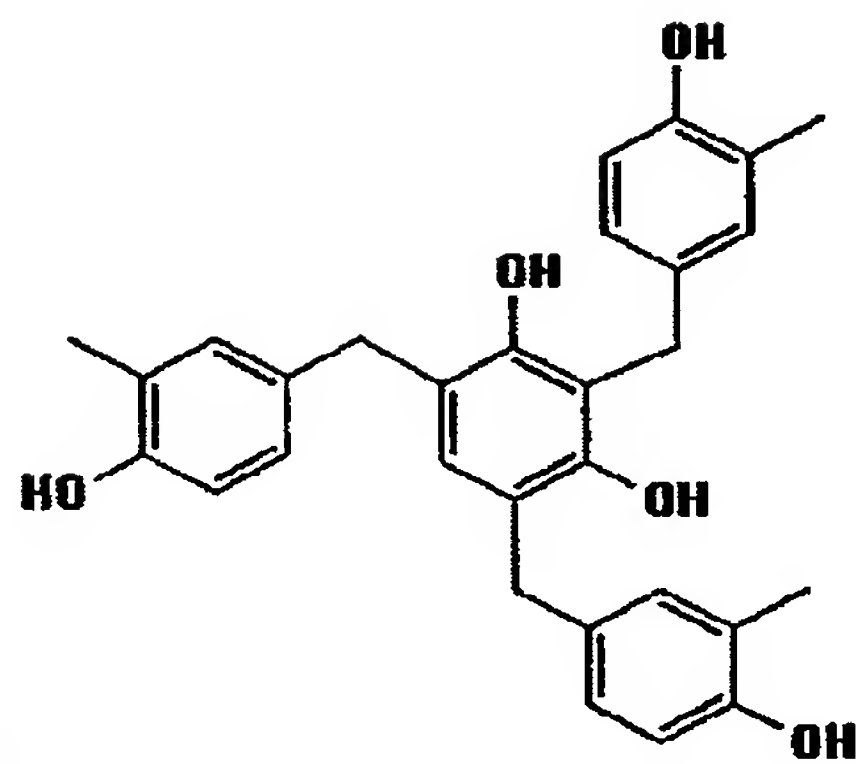
【化5】

11

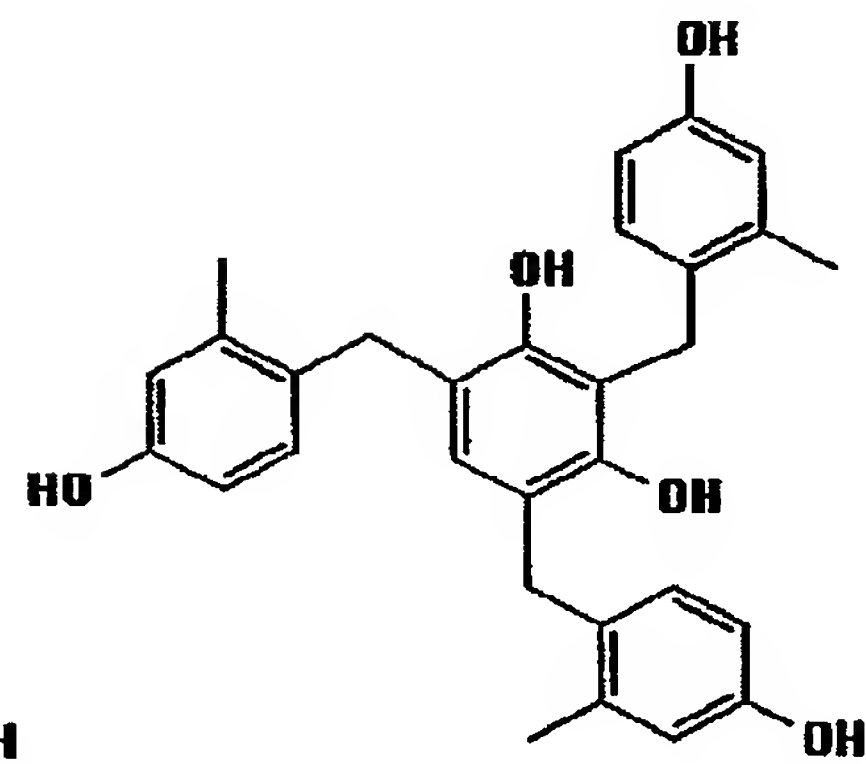
12



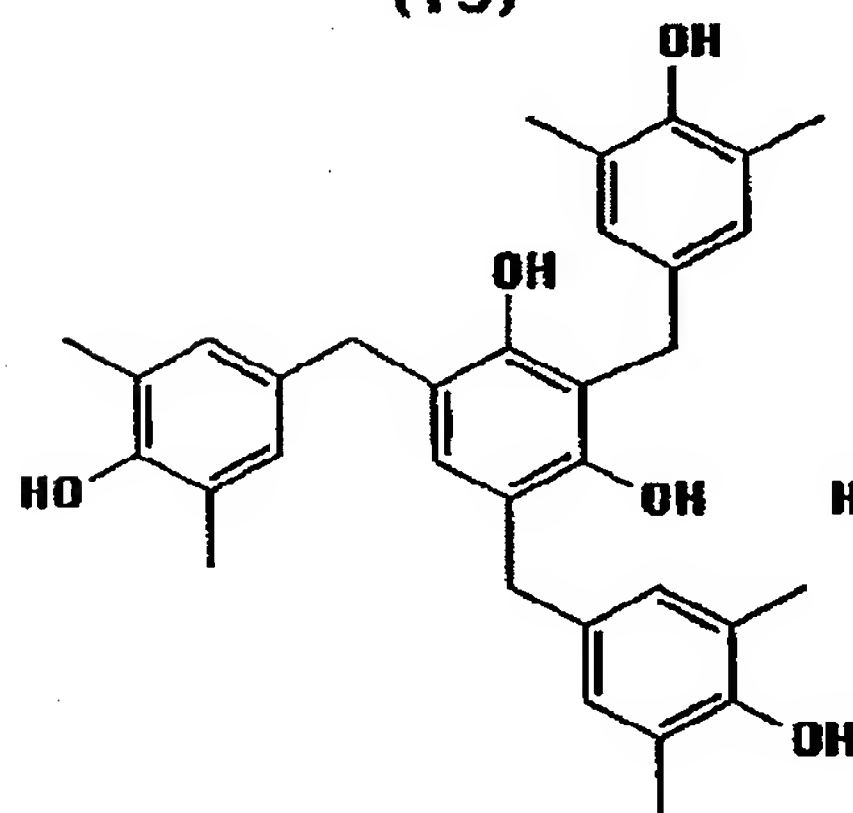
(13)



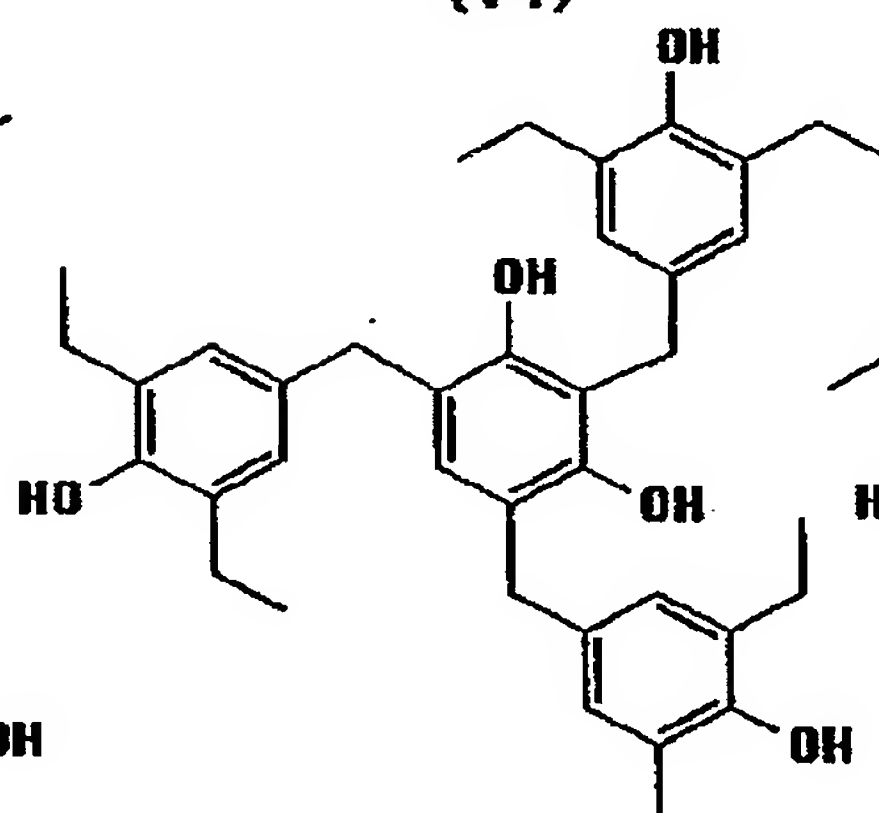
(14)



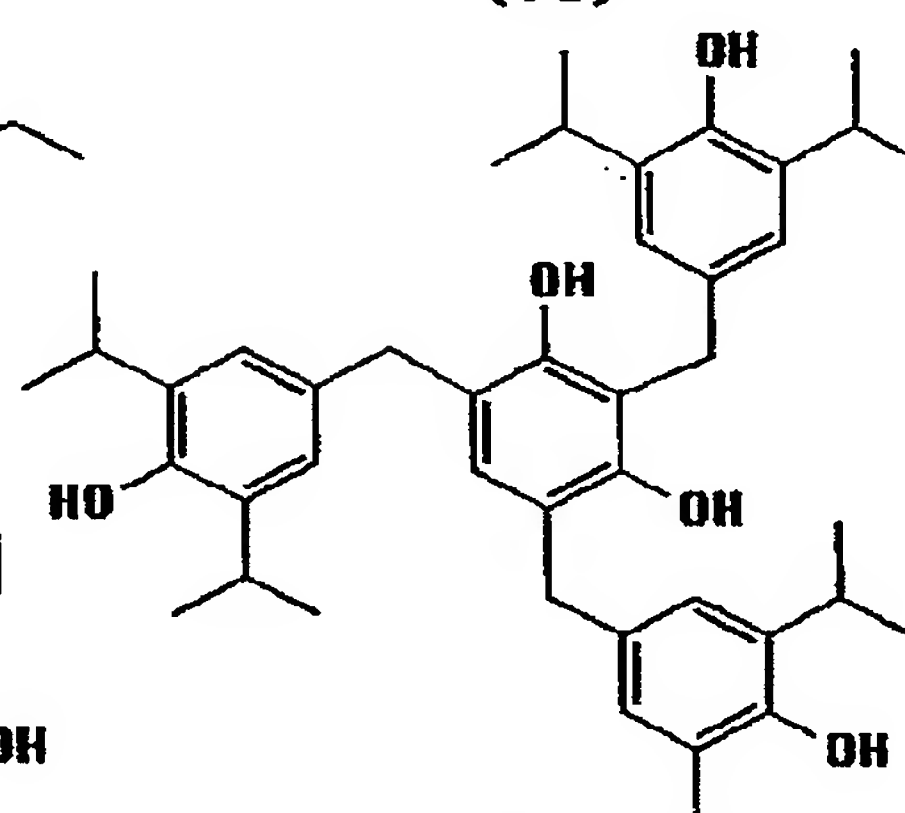
(15)



(16)



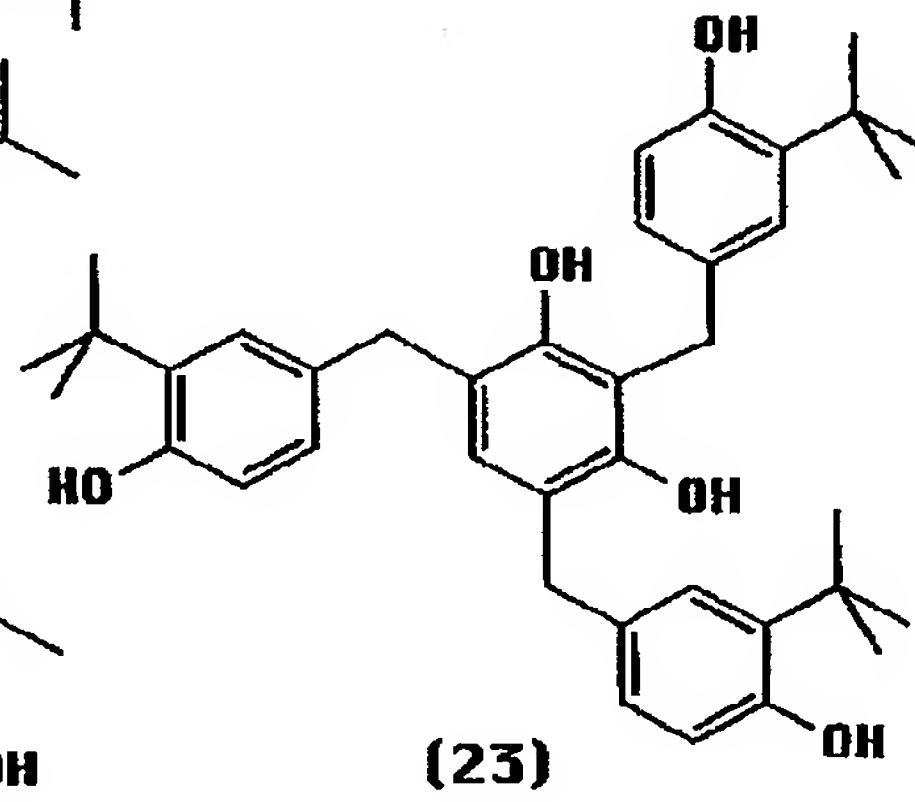
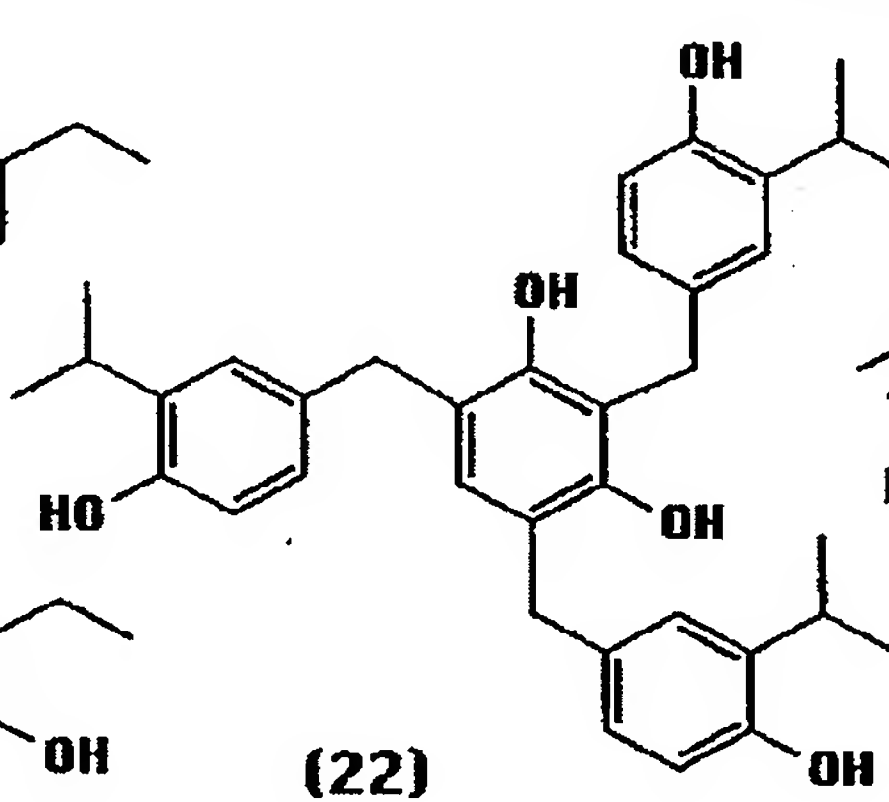
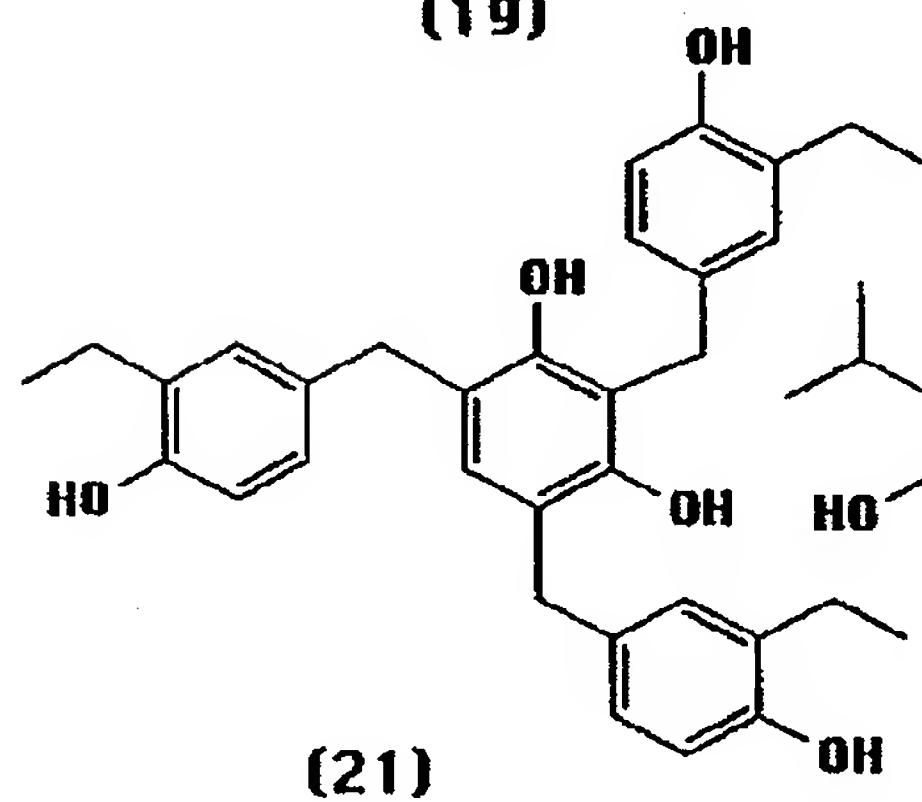
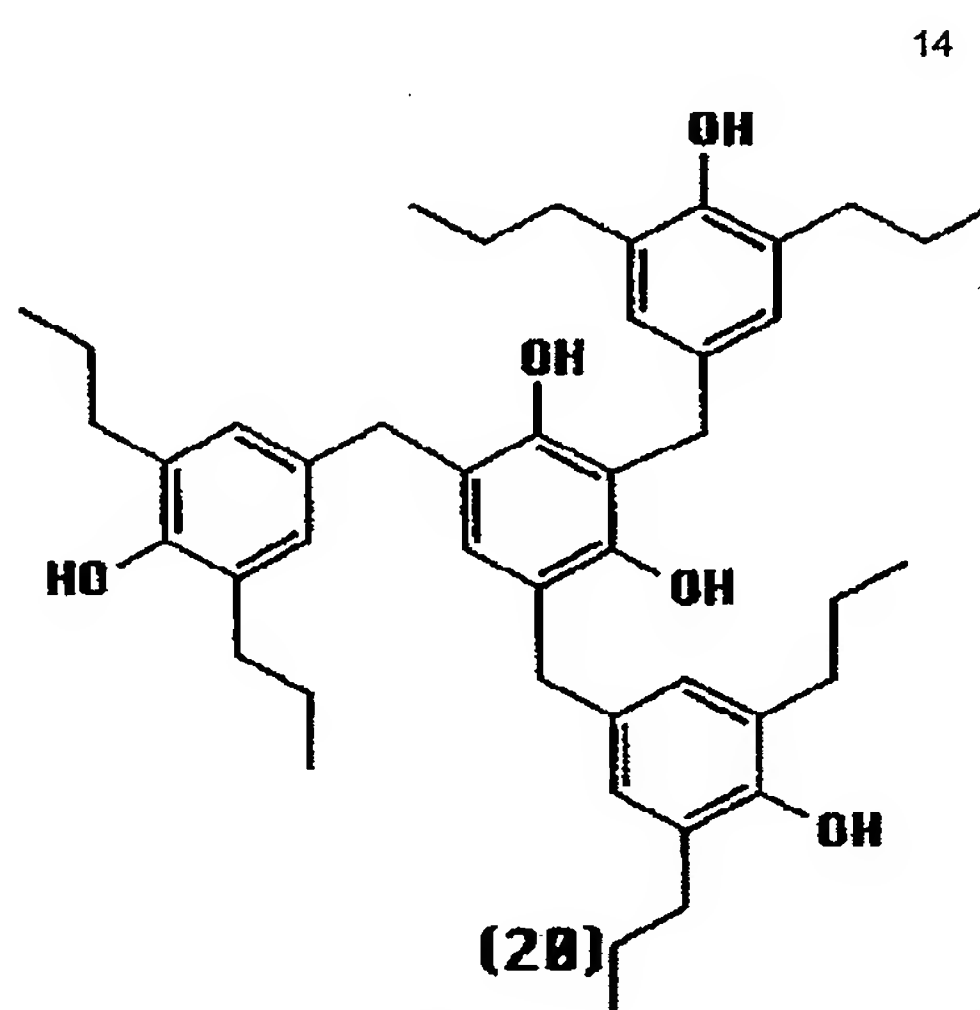
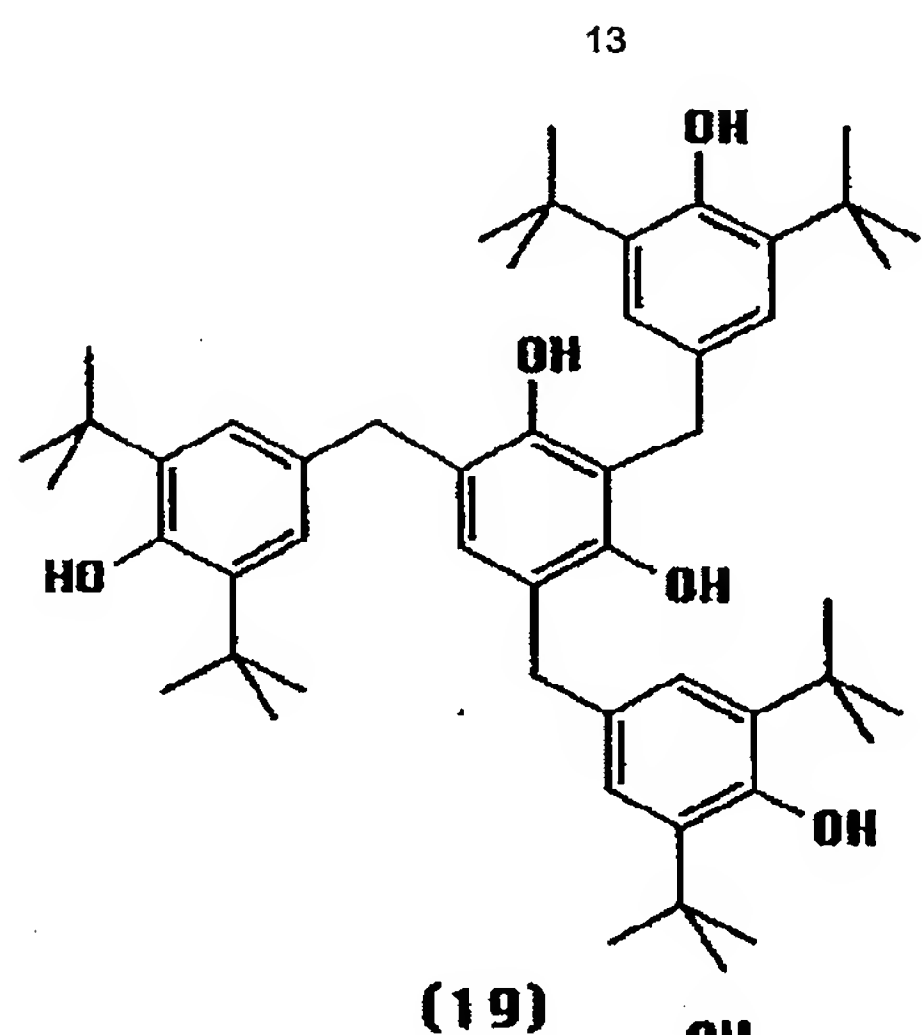
(17)



(18)

【0020】

【化6】



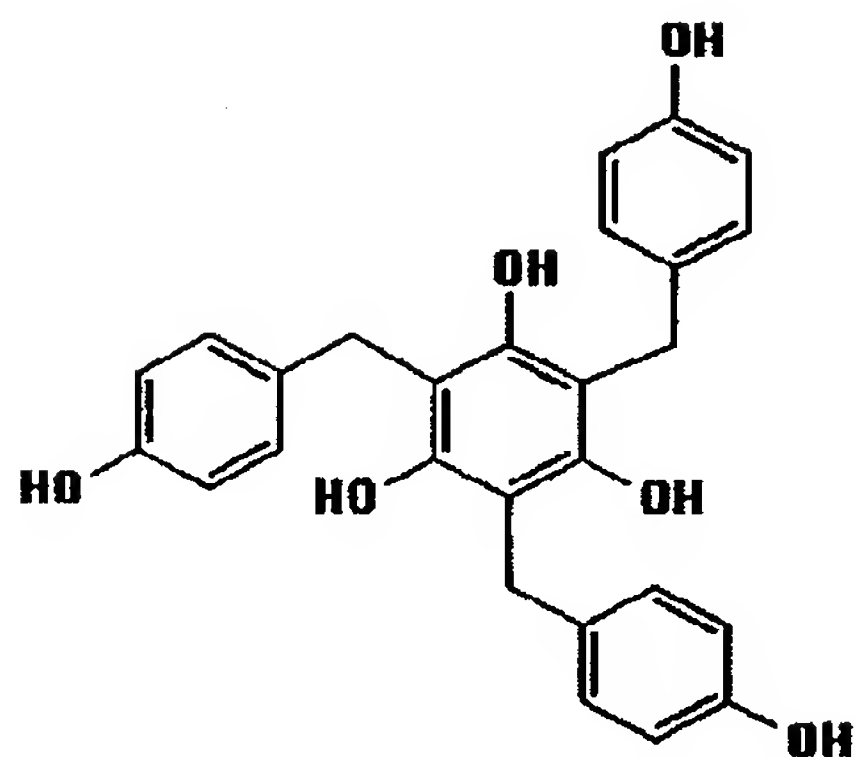
【0021】

【化7】

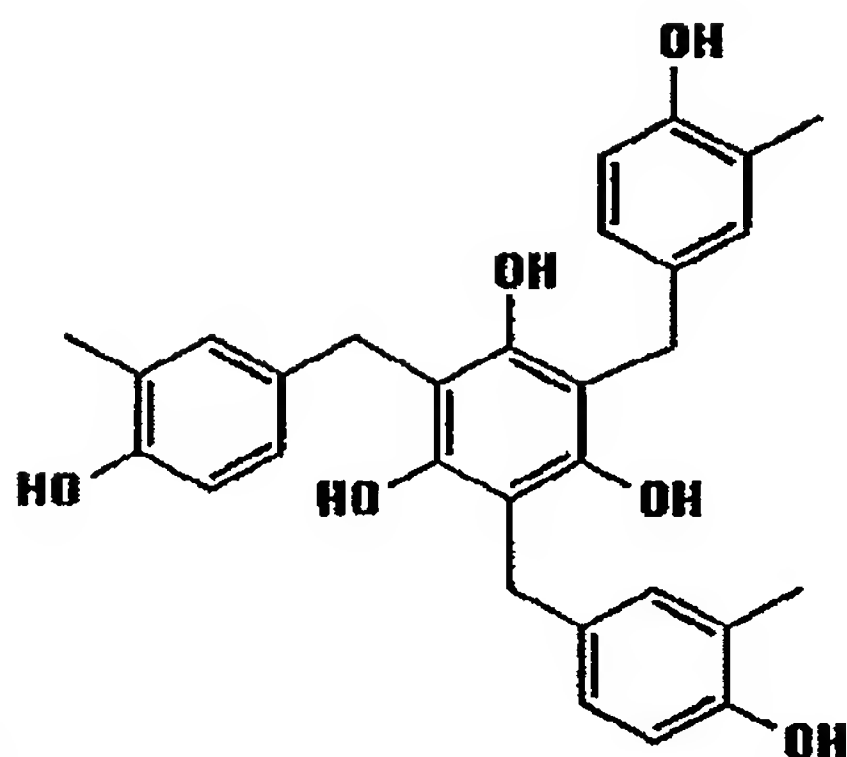


15

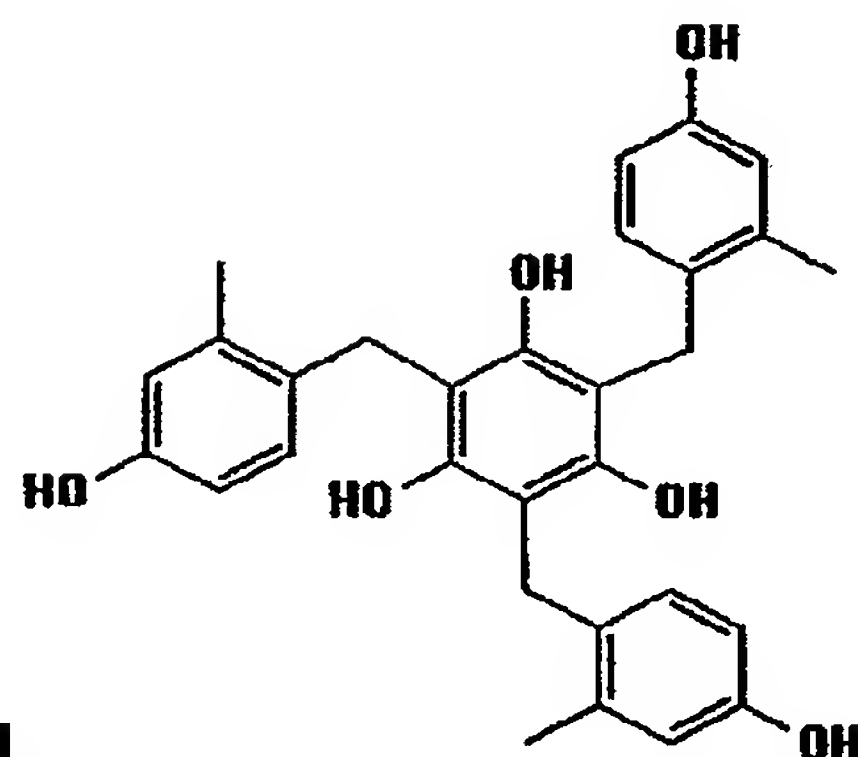
16



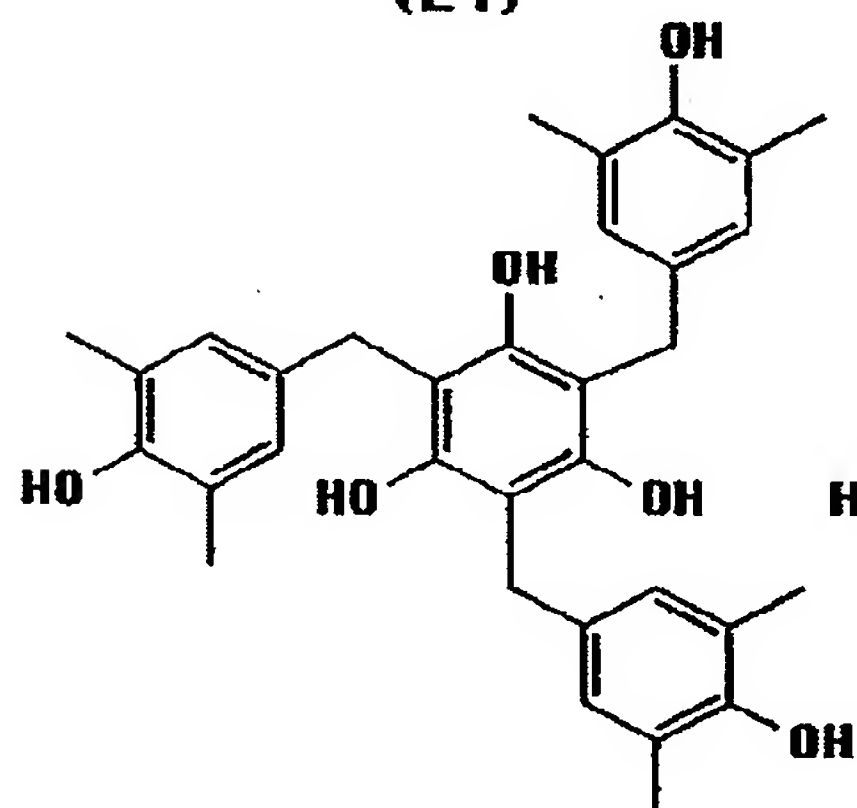
(24)



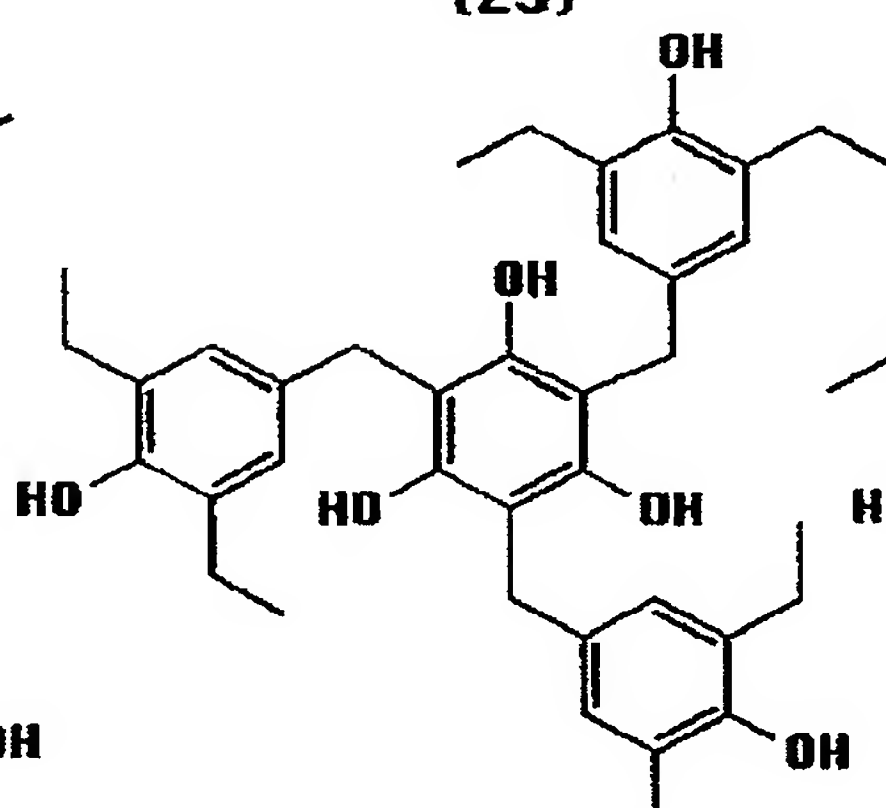
(25)



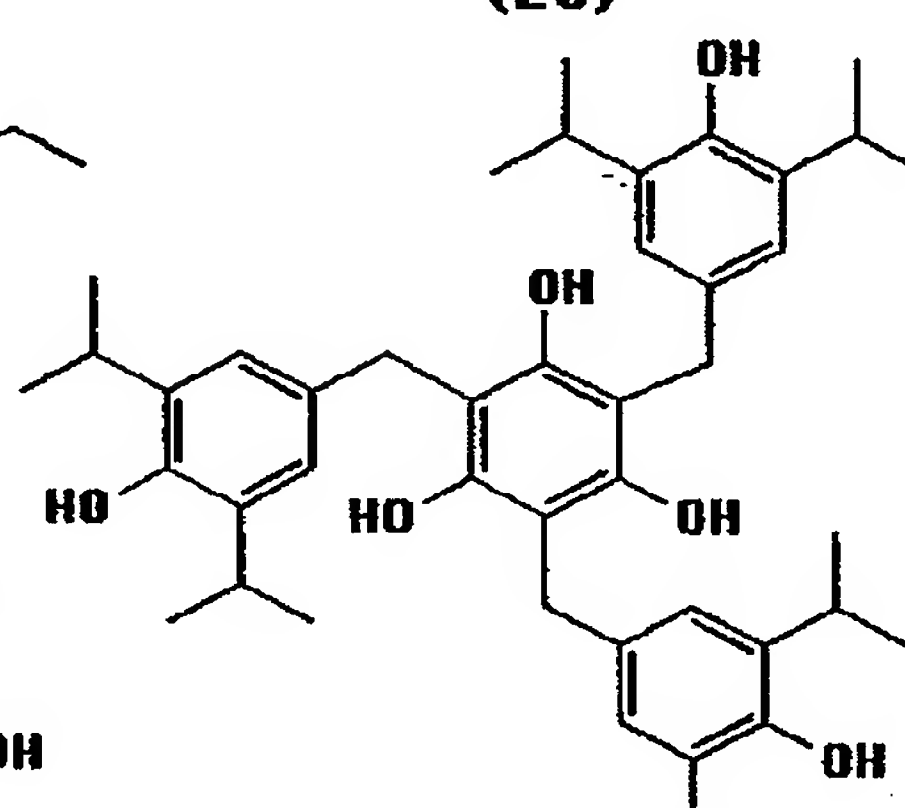
(26)



(27)



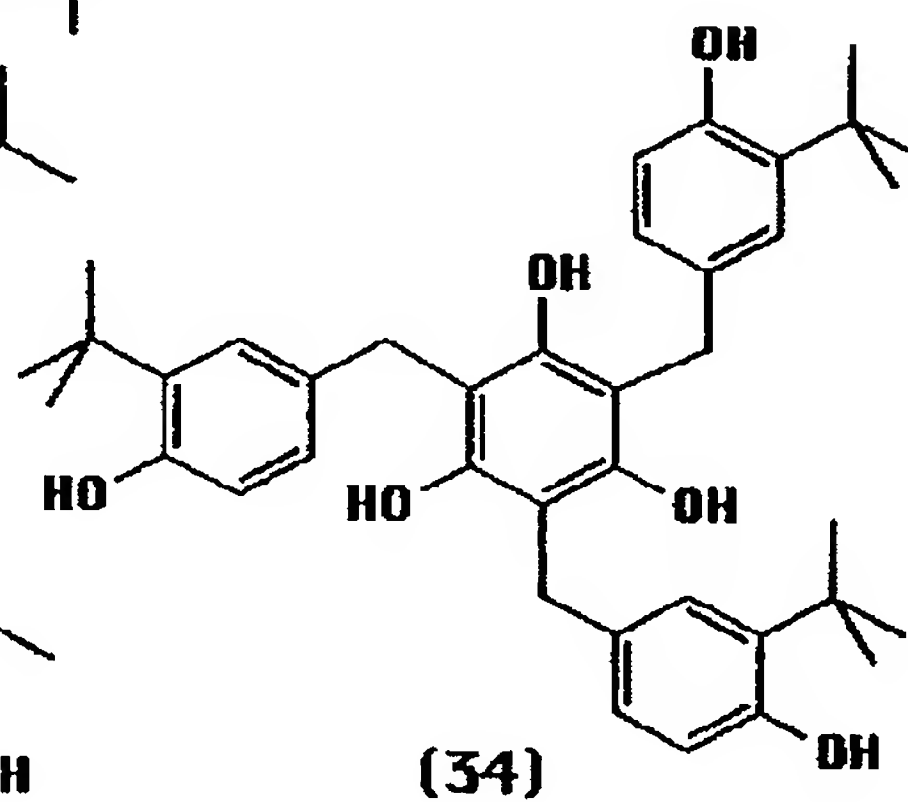
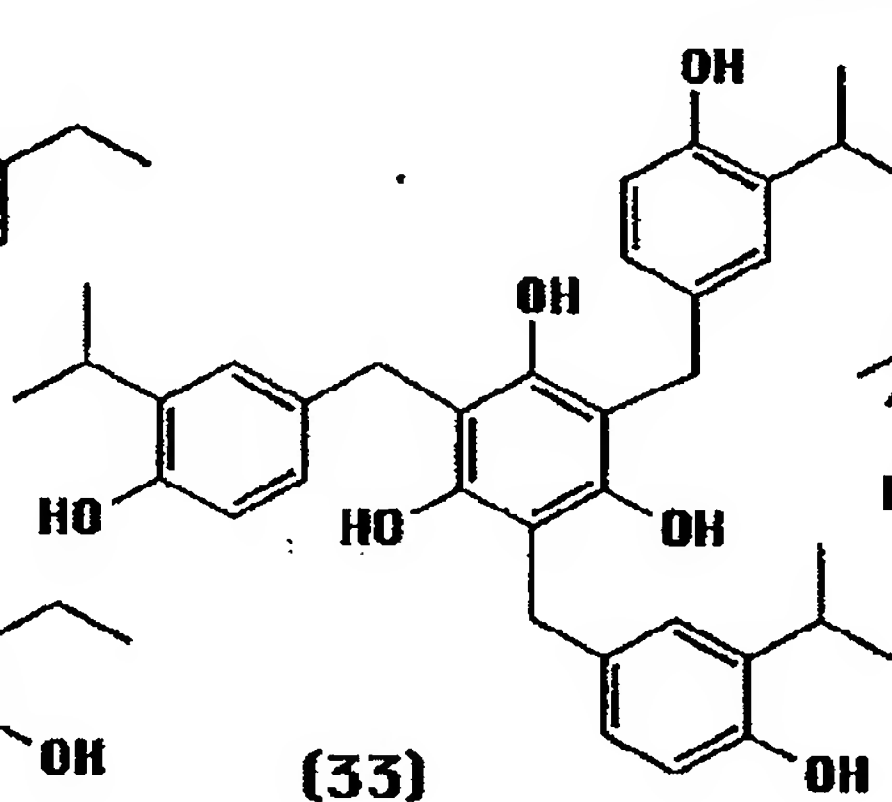
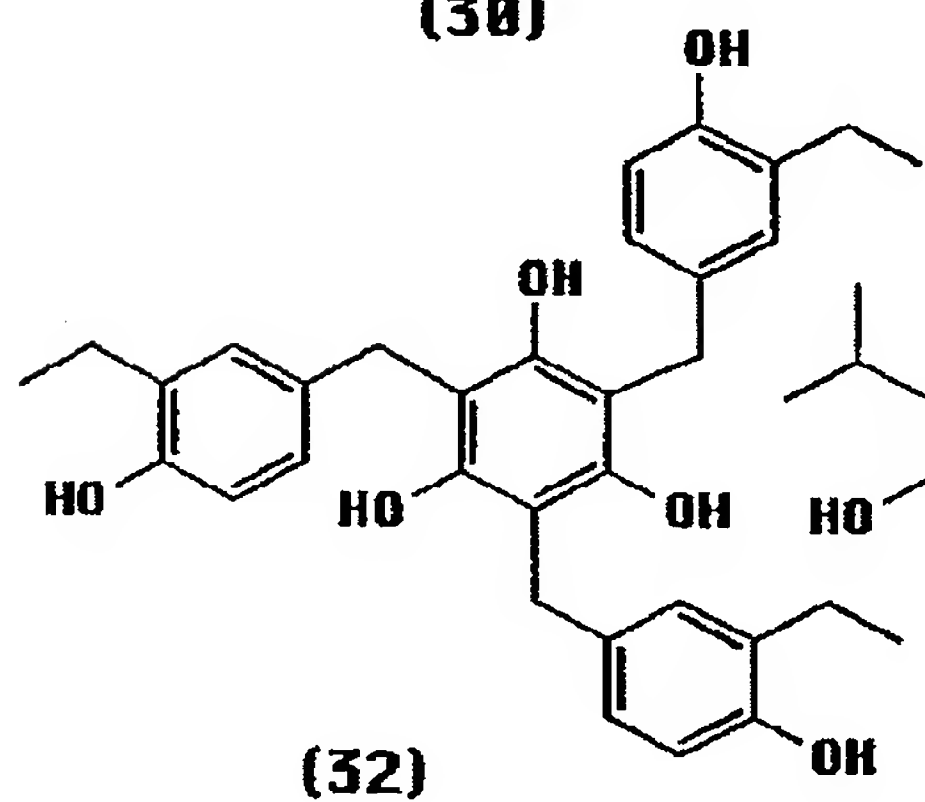
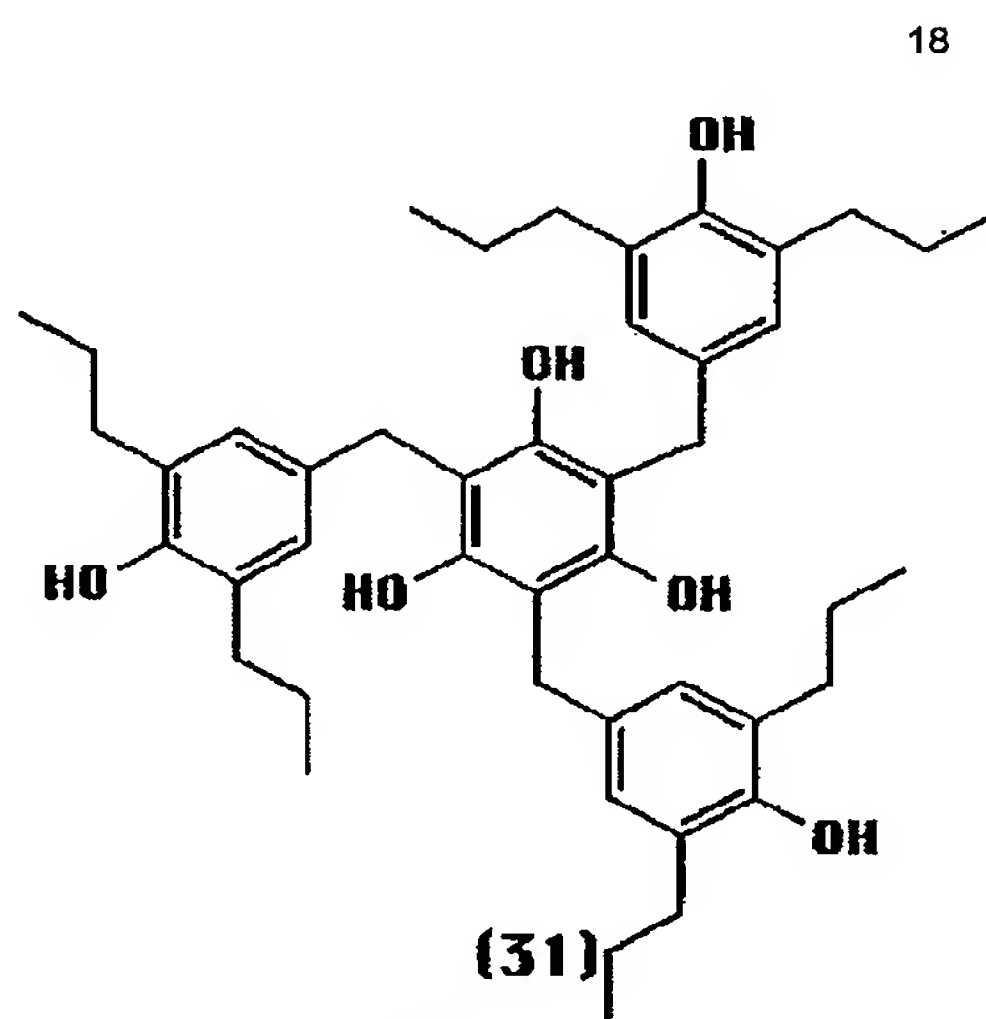
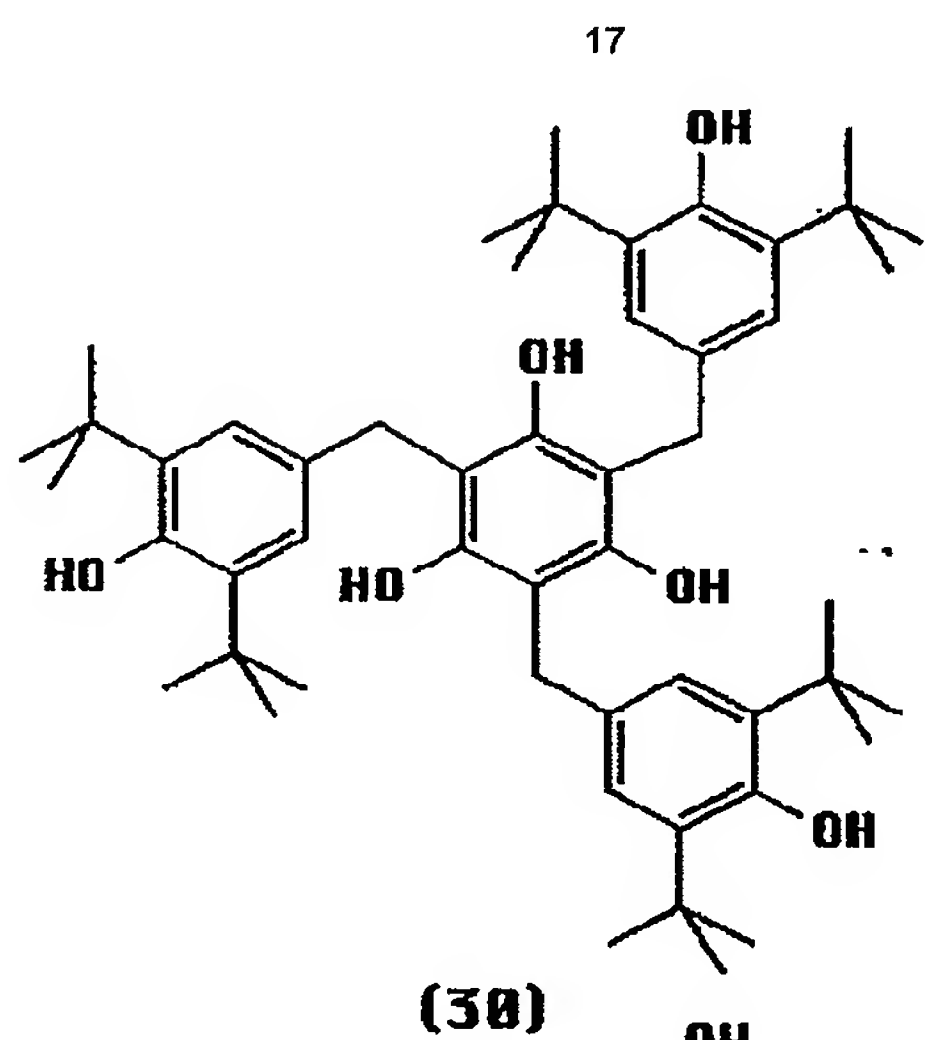
(28)



(29)

【0022】

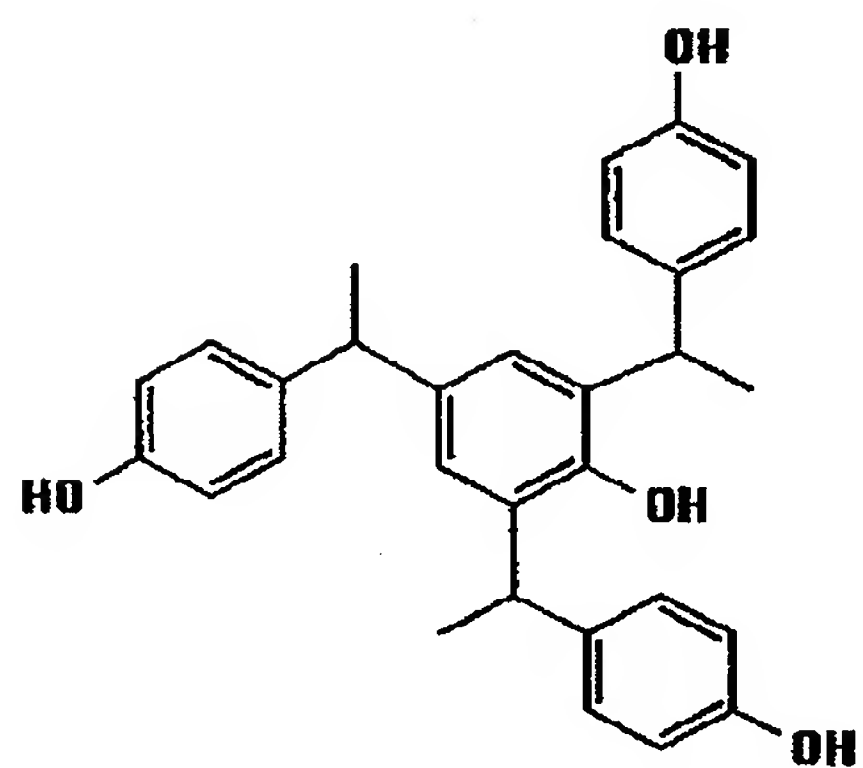
【化8】



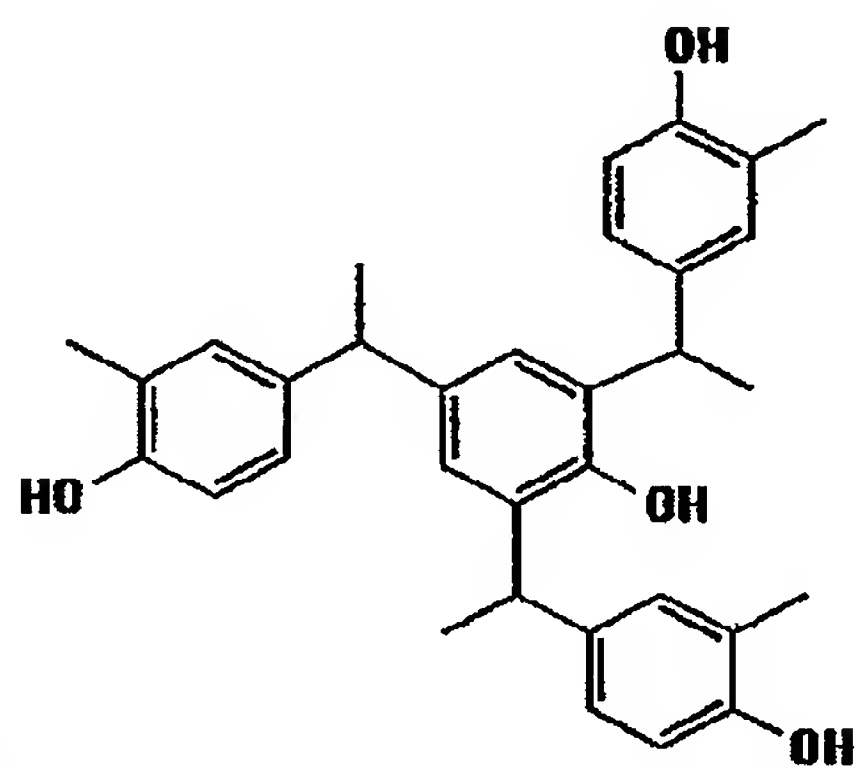
【0023】

【化9】

19

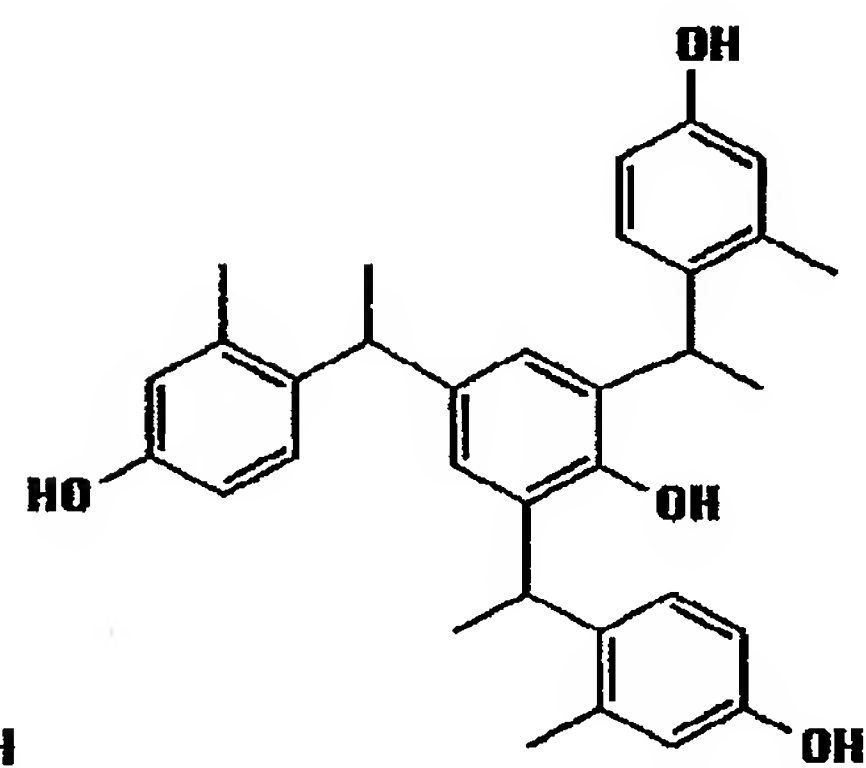


(35)

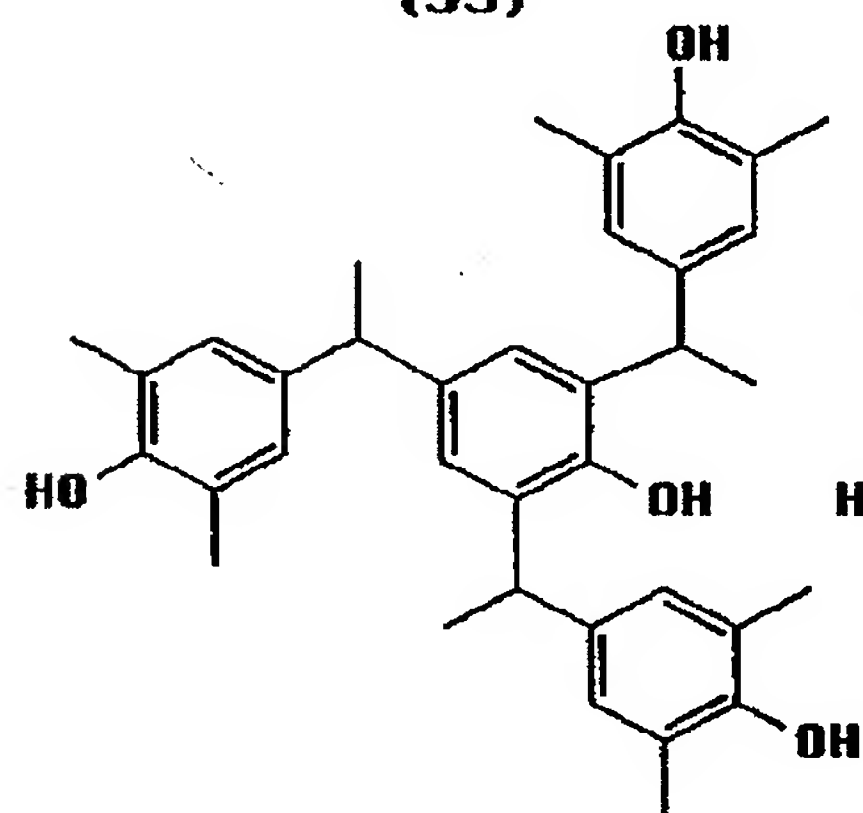


(36)

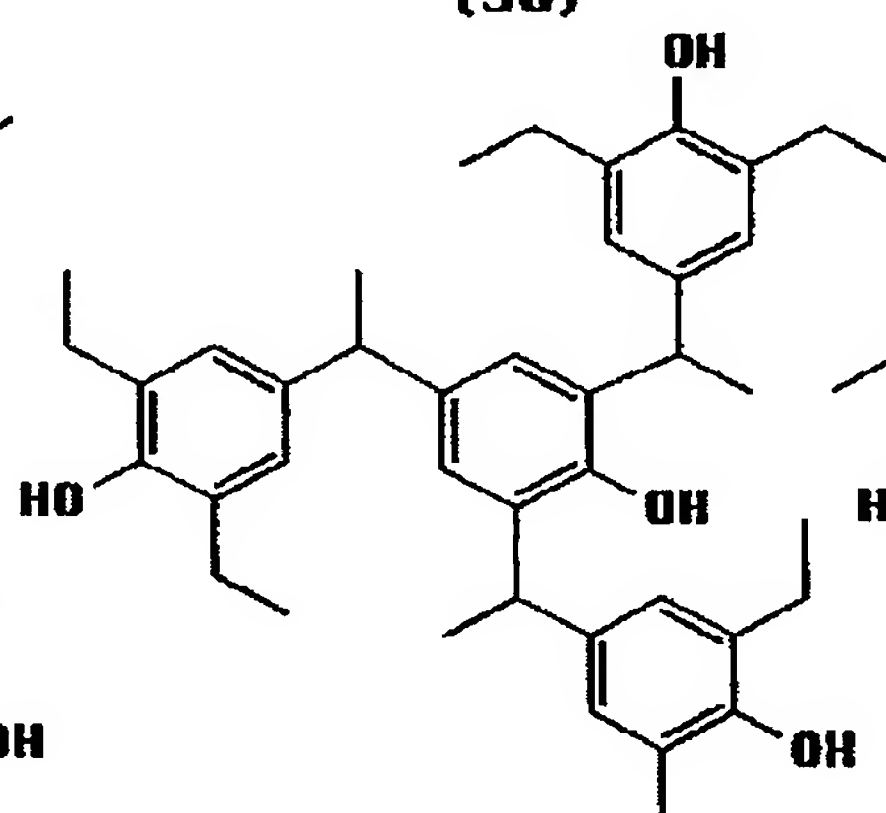
20



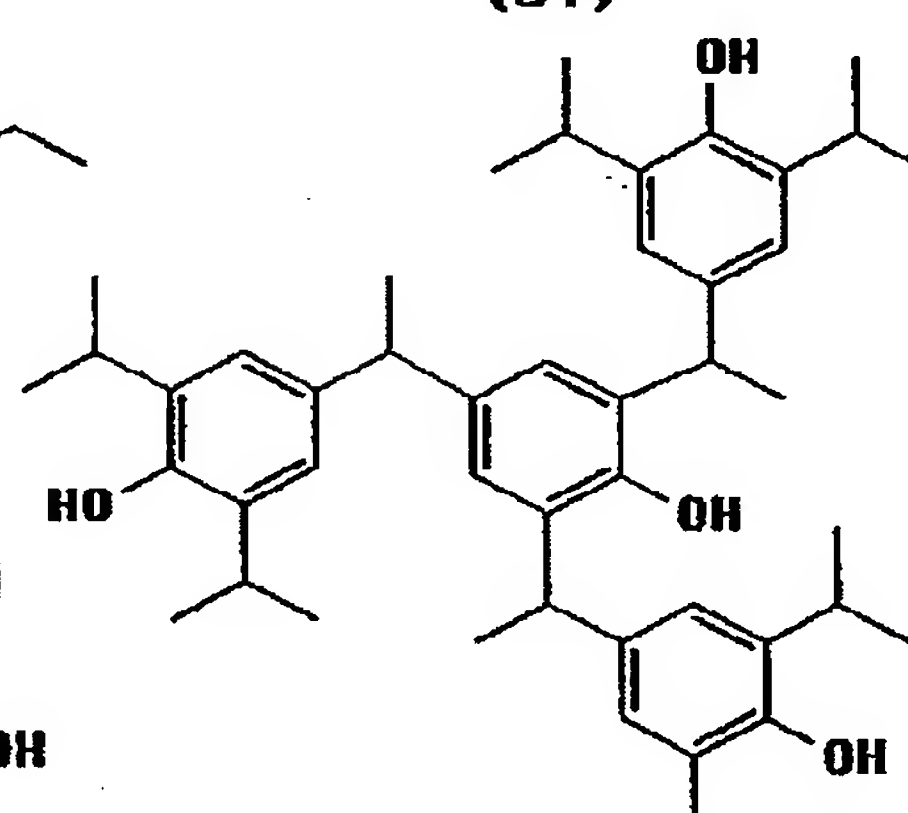
(37)



(38)



(39)



(40)

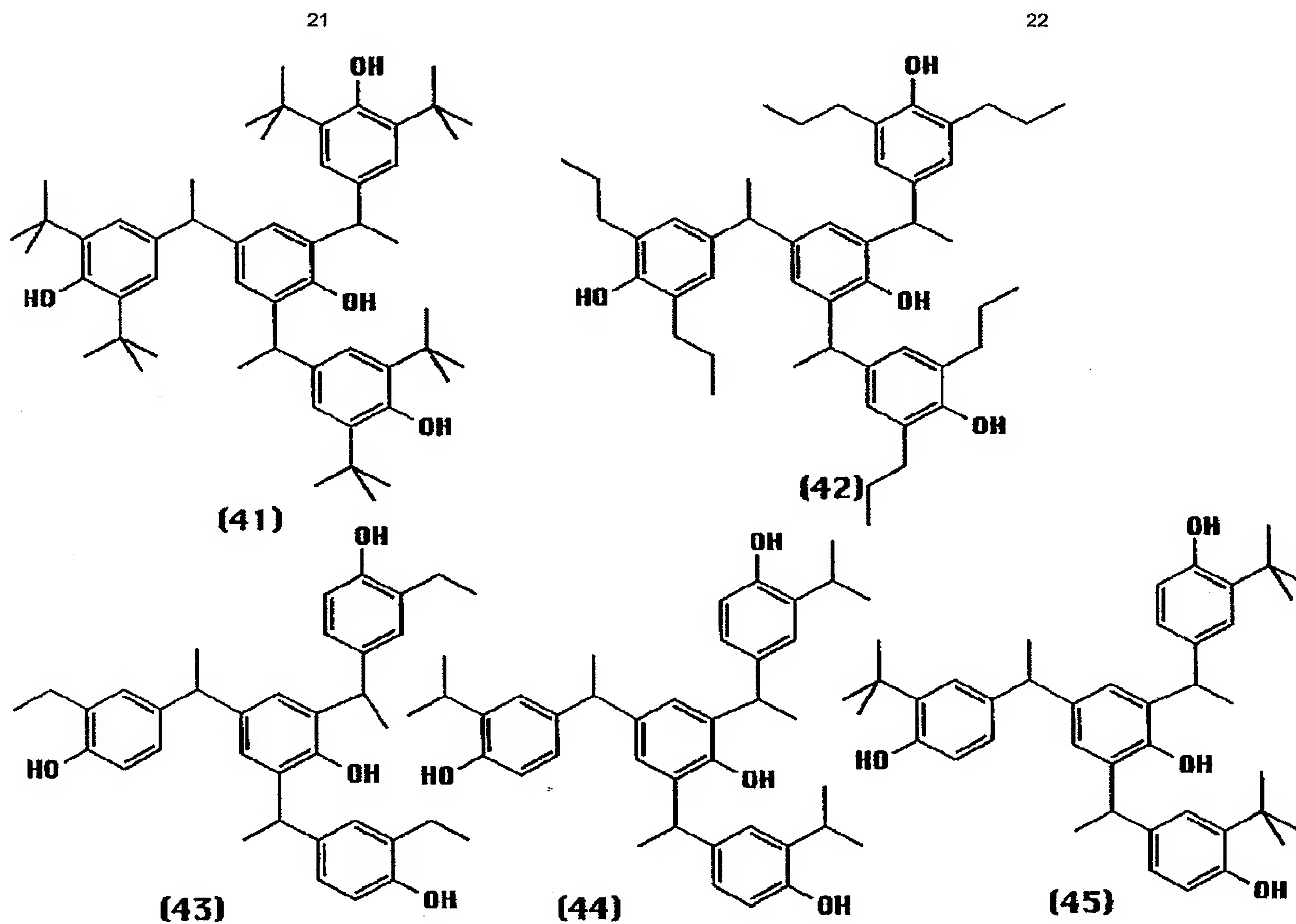
【0024】

【化10】

30

40

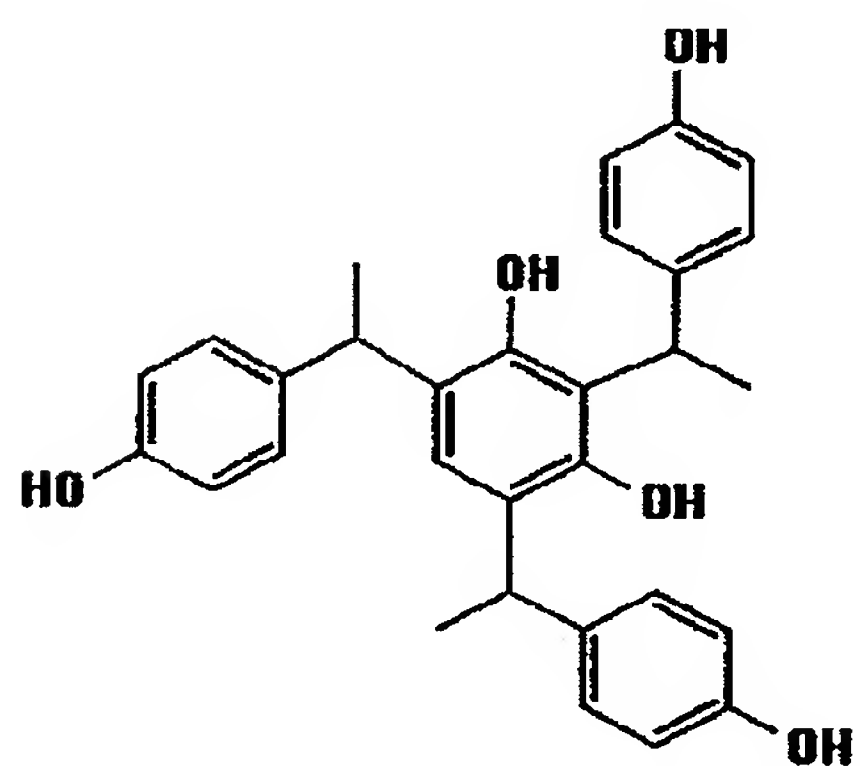
50



【0025】

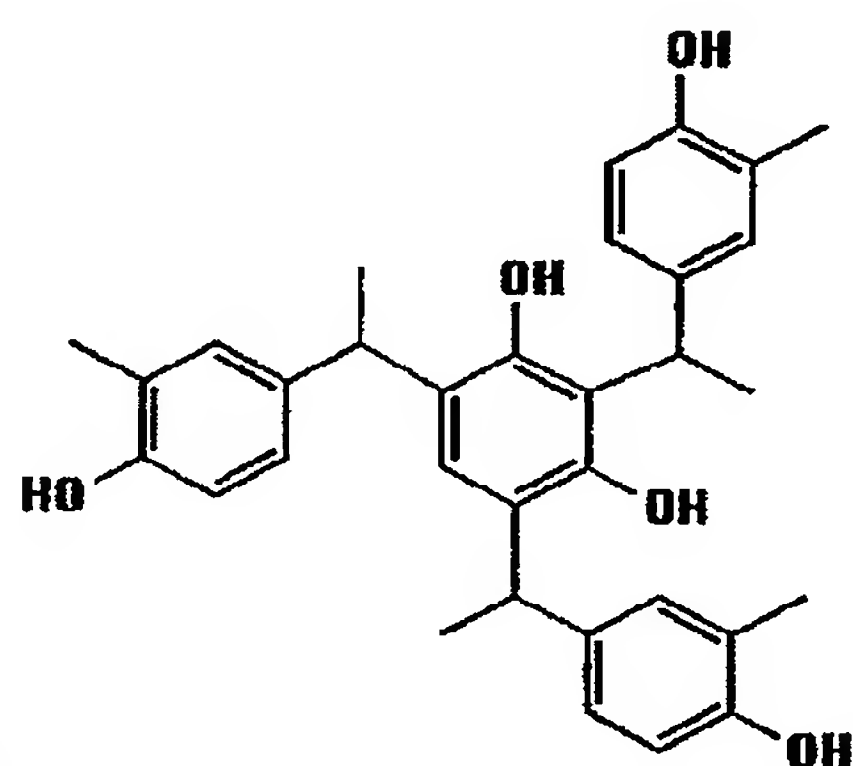
【化11】

23

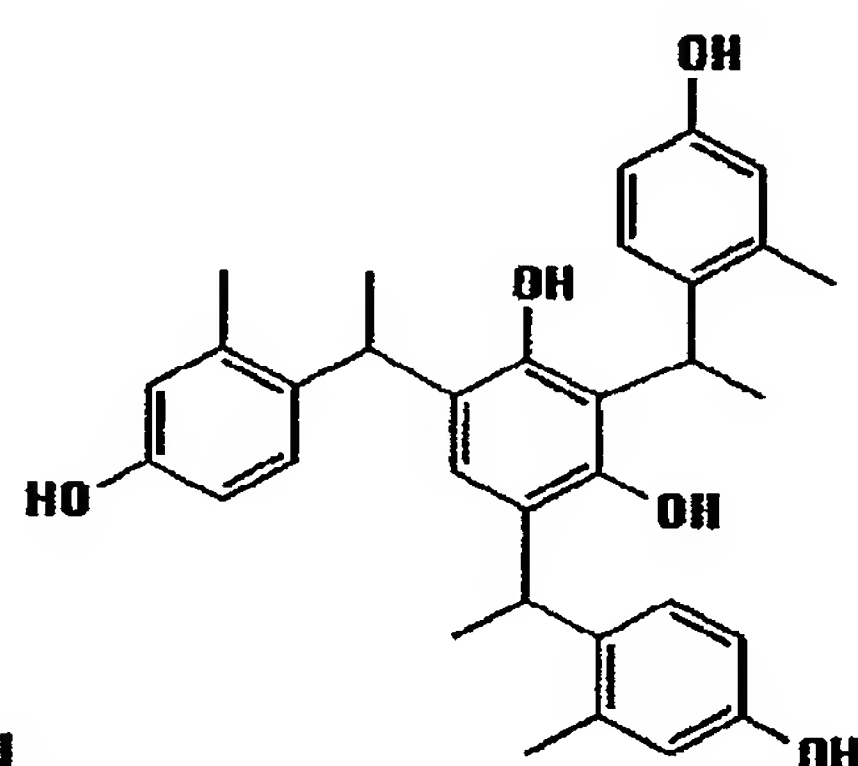


(46)

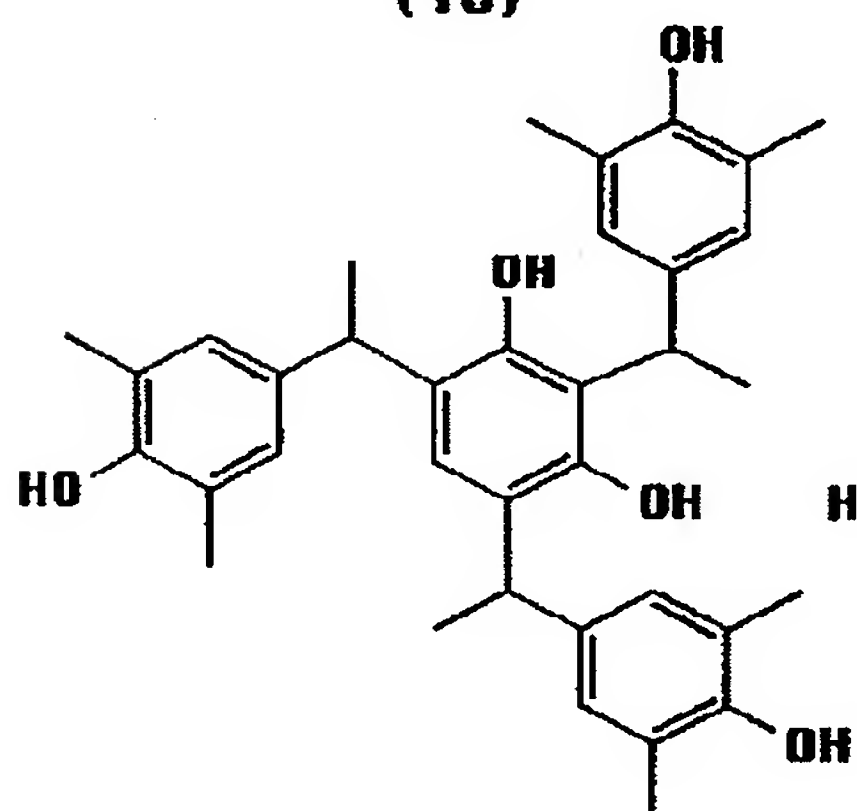
24



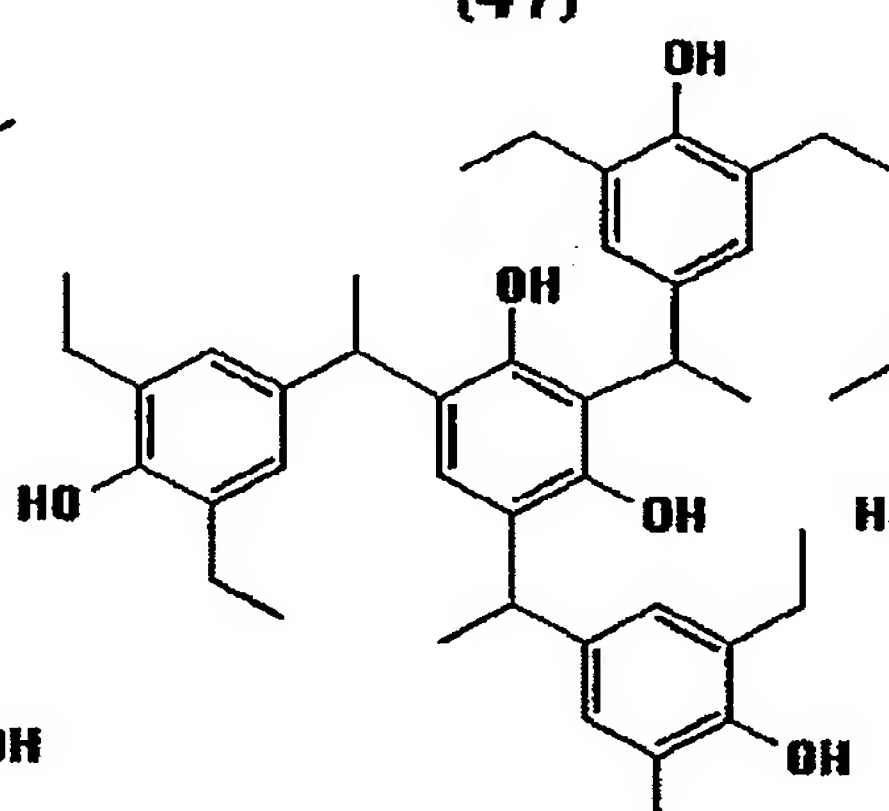
(47)



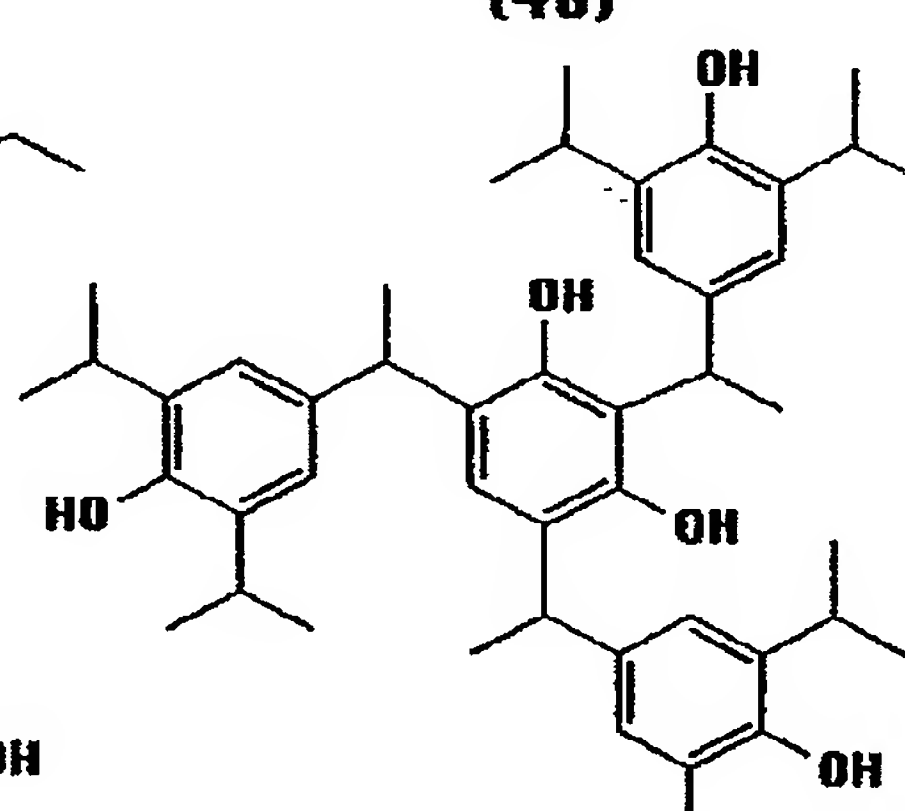
(48)



(49)



(50)

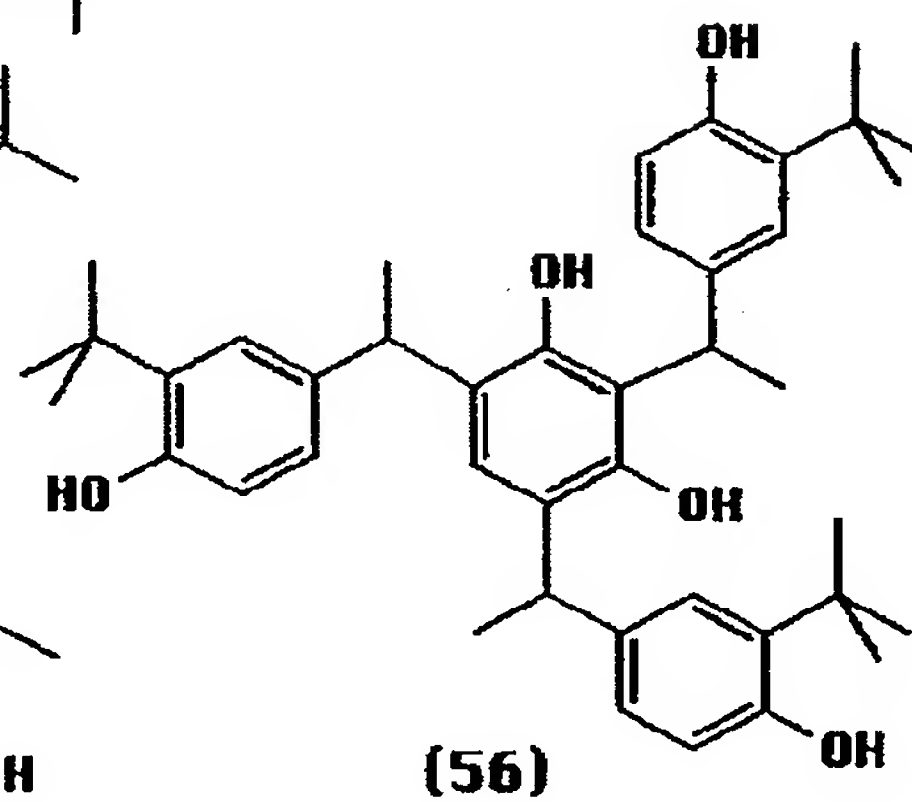
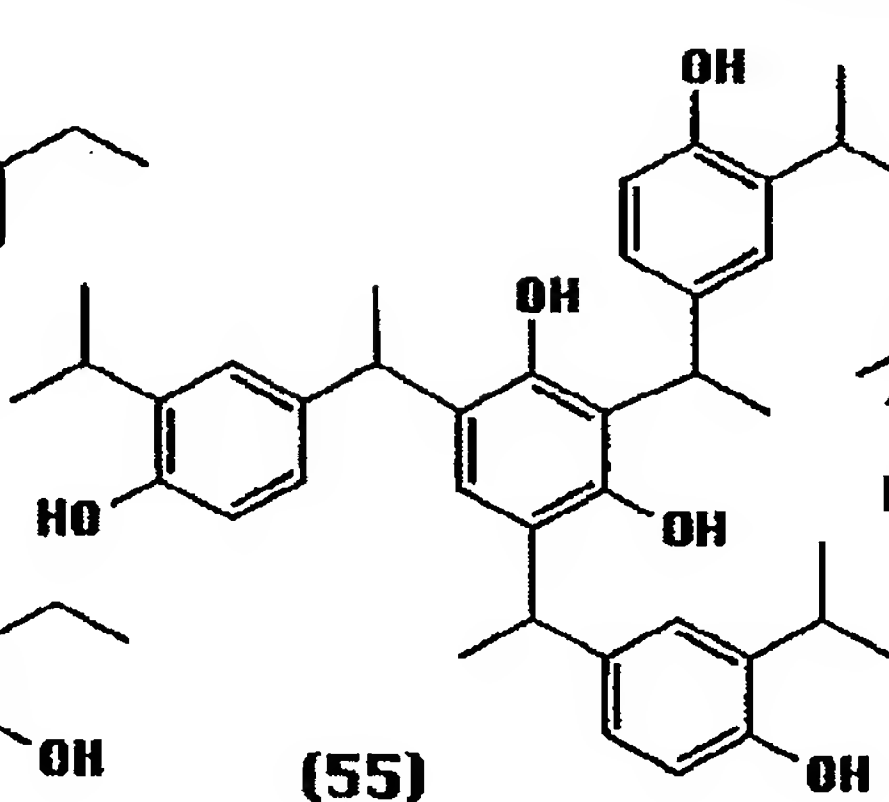
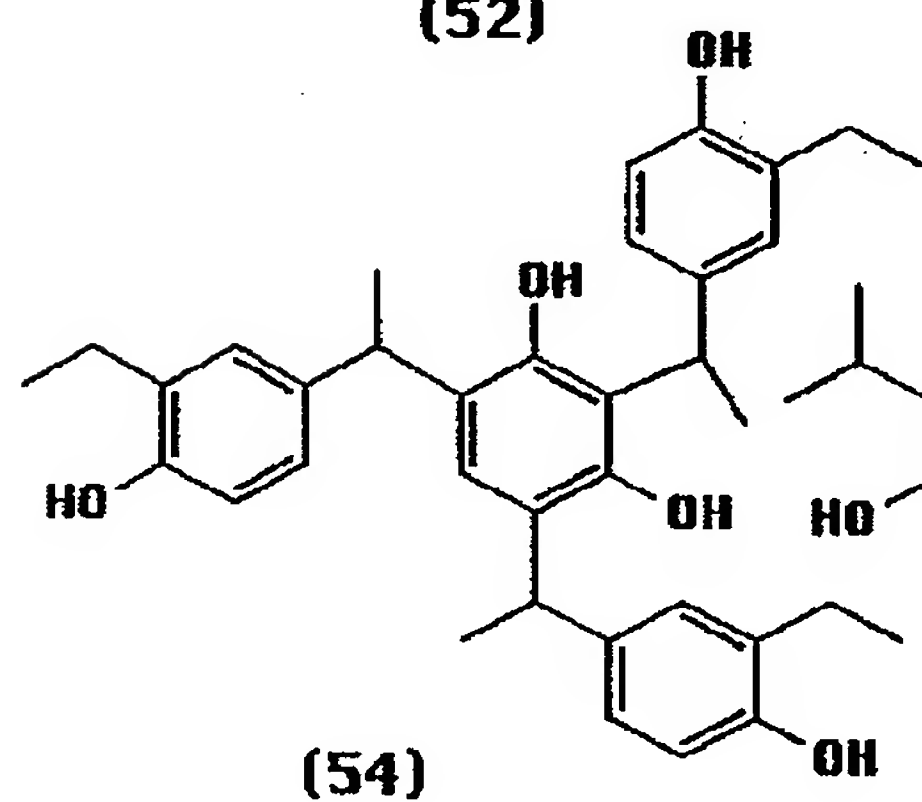
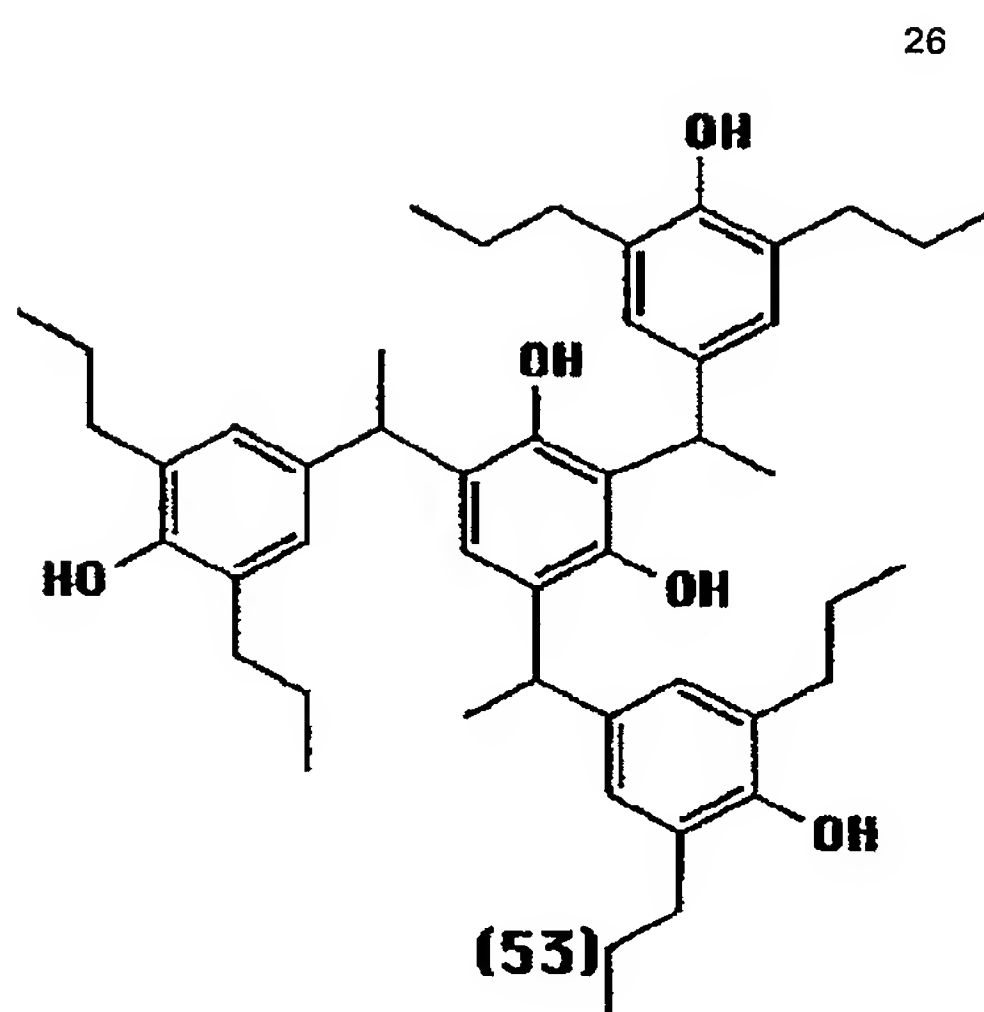
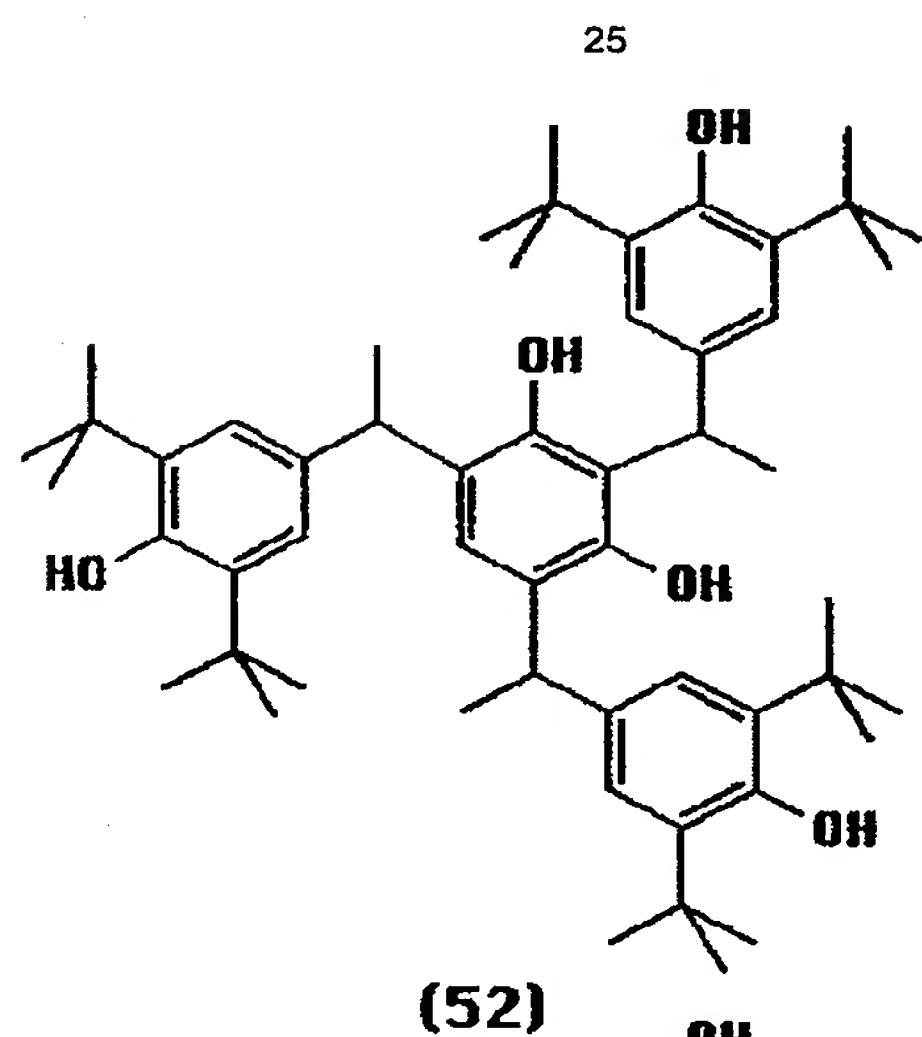


(51)

【0026】

【化12】

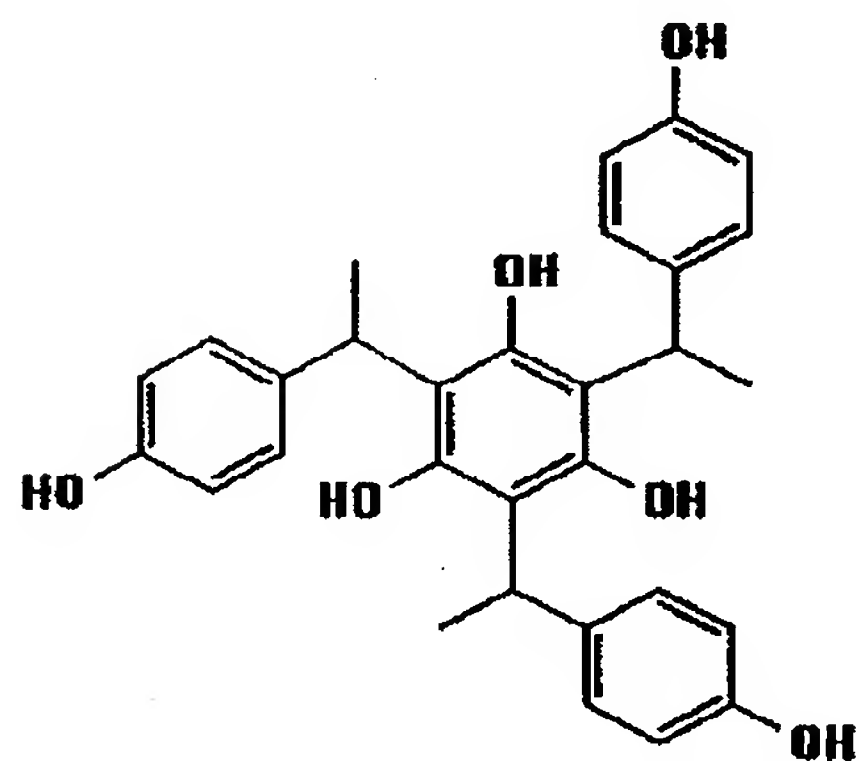




【0027】

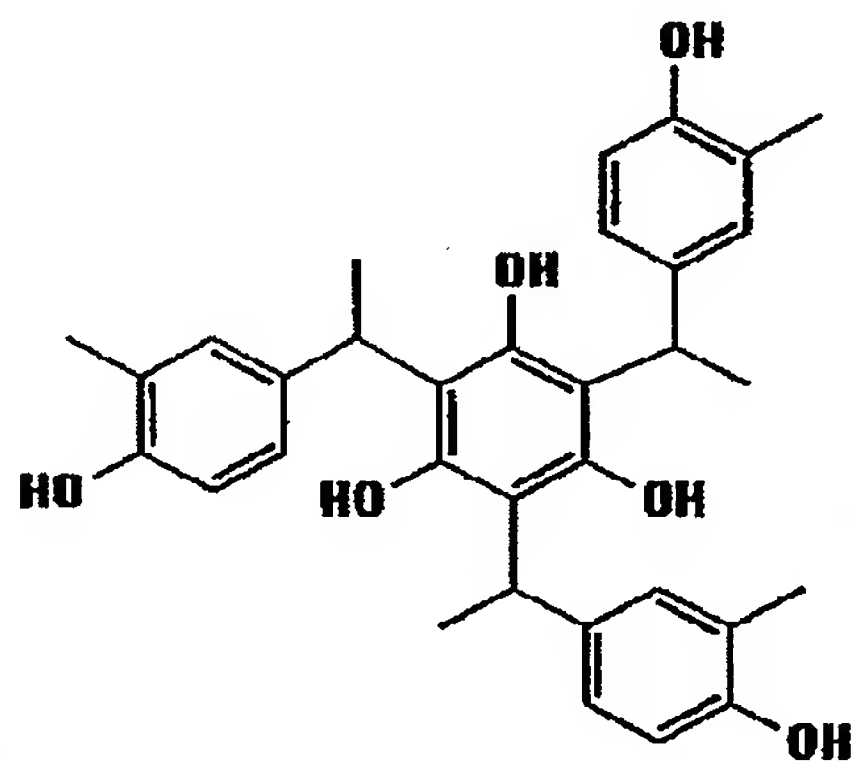
【化13】

27

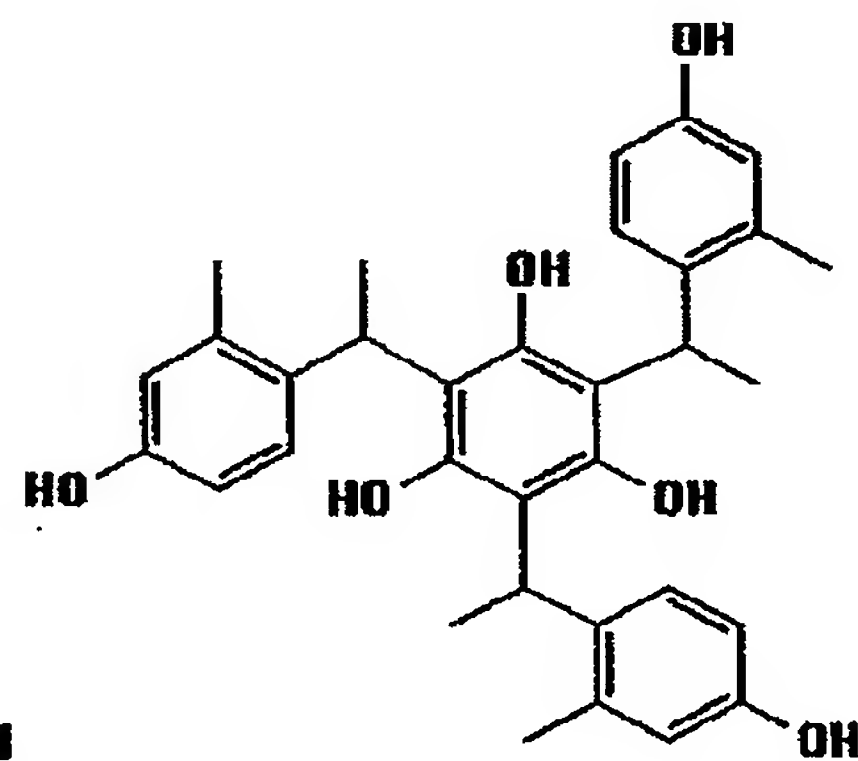


(57)

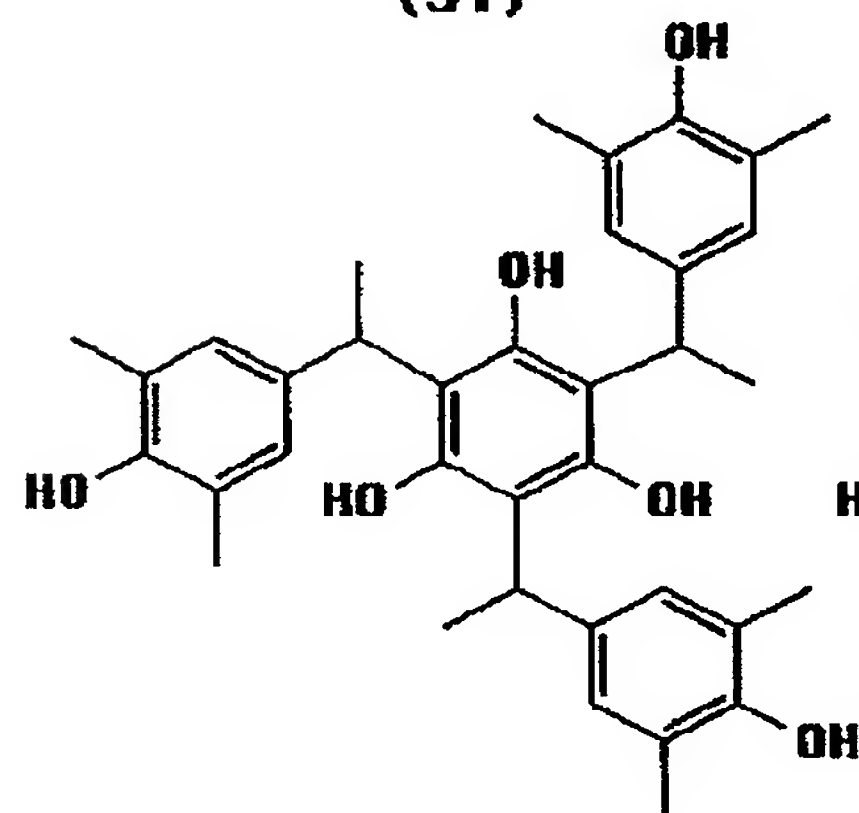
28



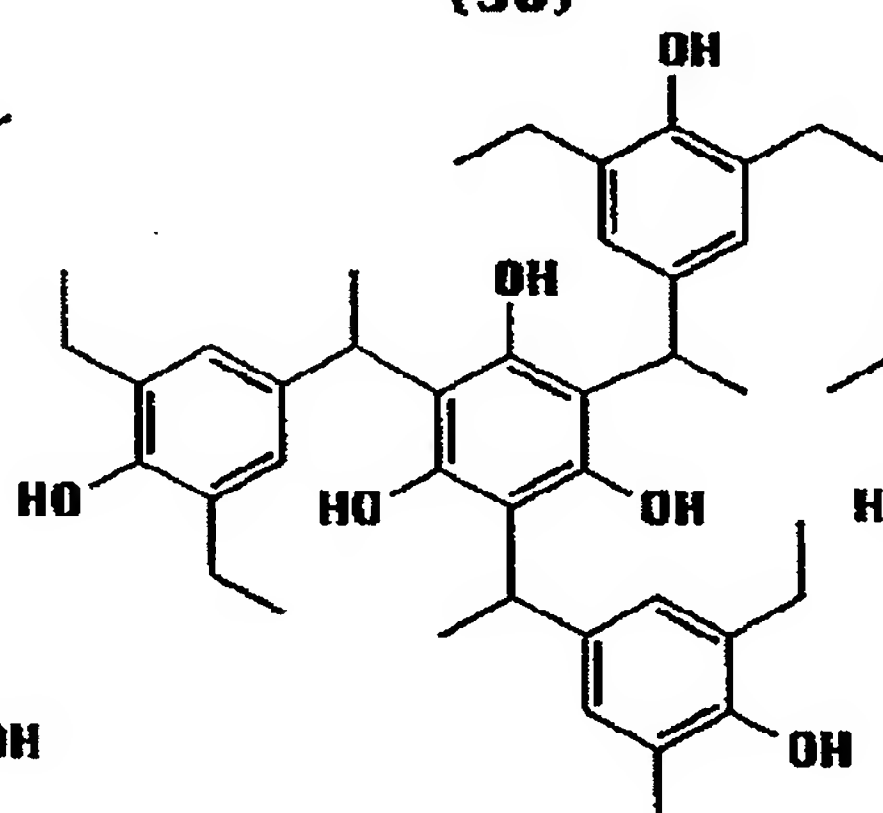
(58)



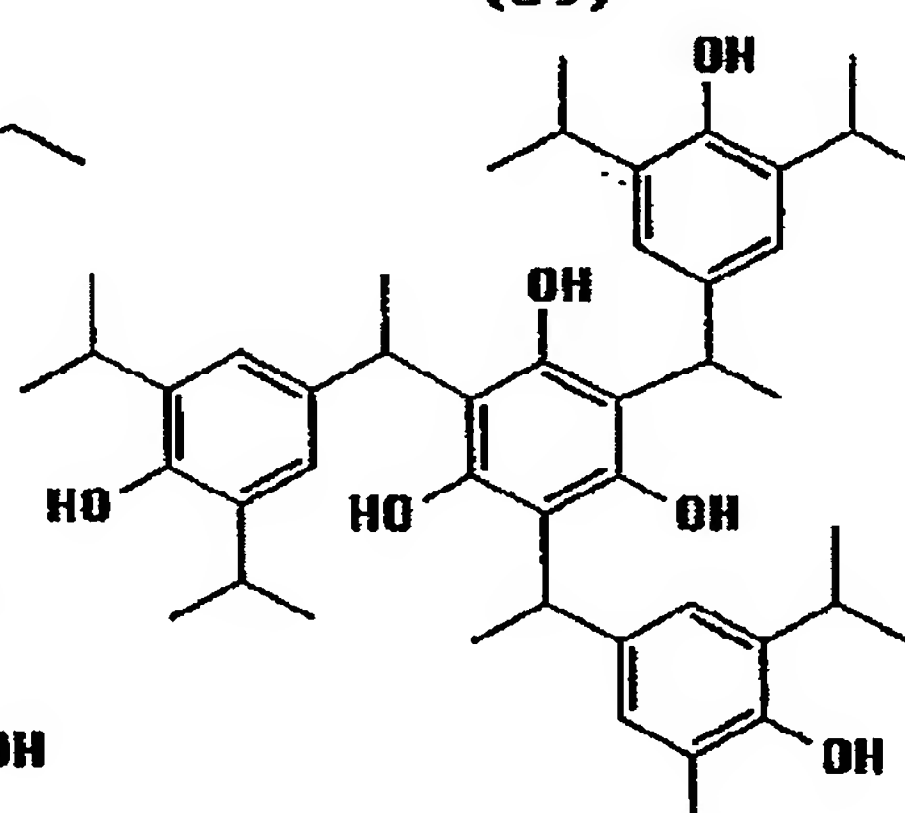
(59)



(60)



(61)



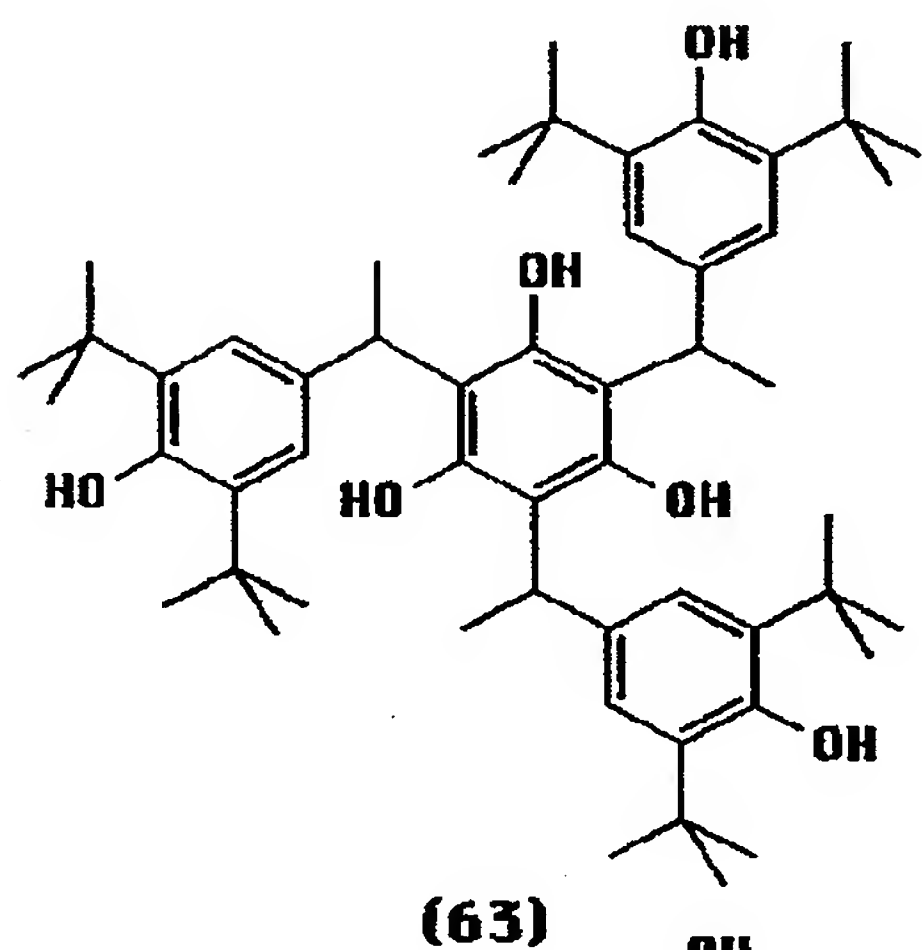
(62)

【0028】

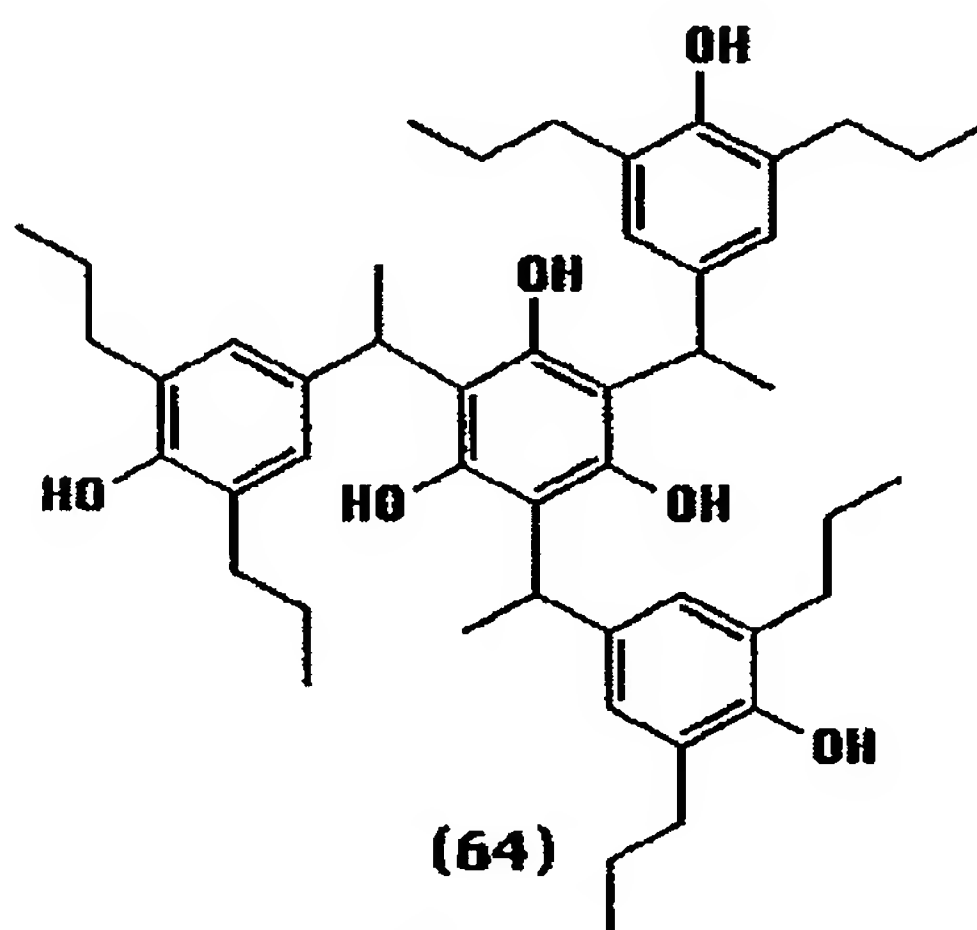
【化14】

29

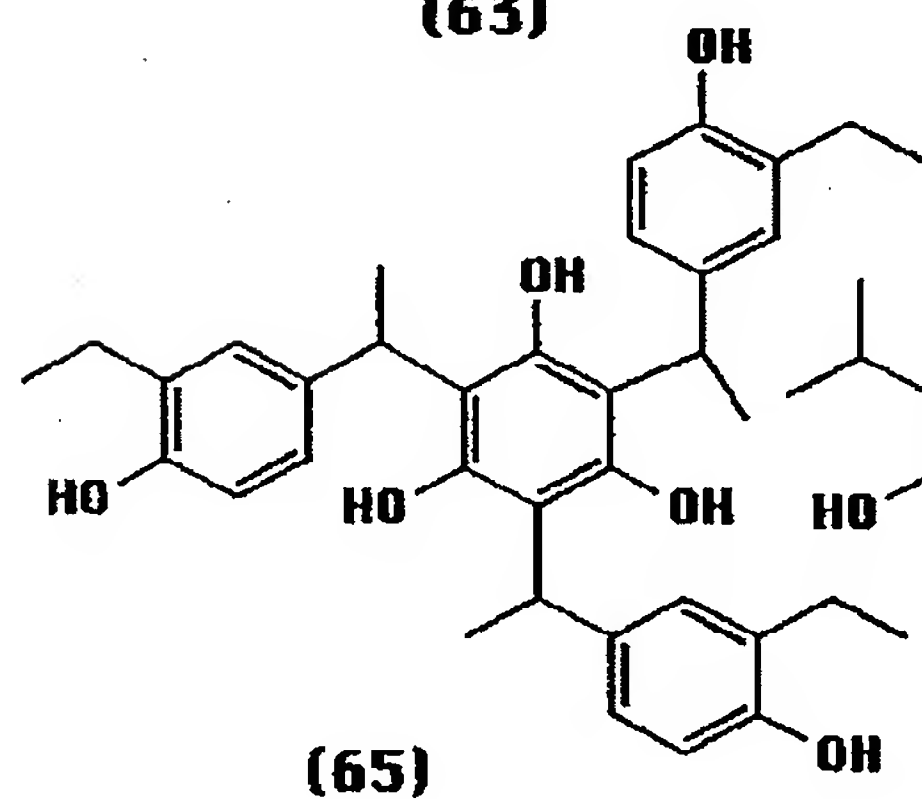
30



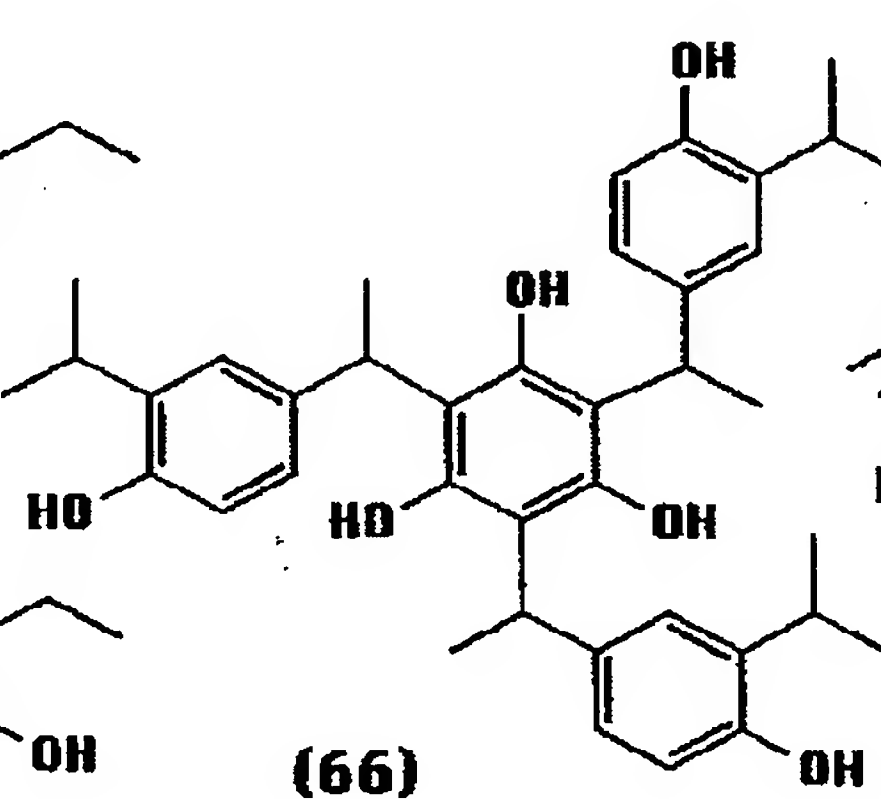
(63)



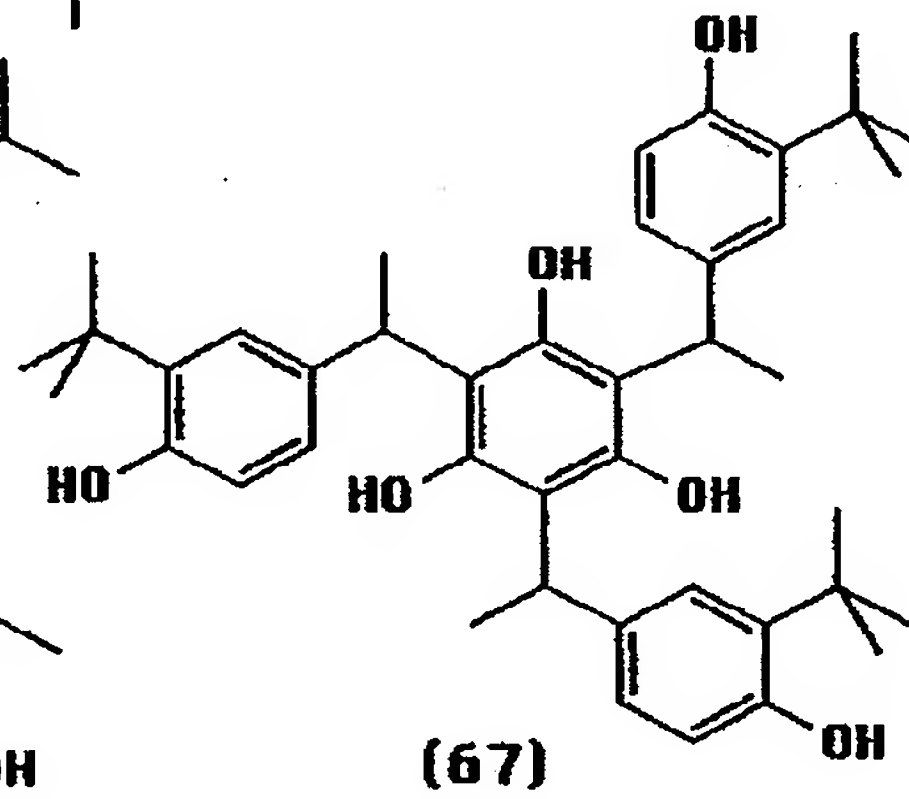
(64)



(65)



(66)



(67)

【0029】

【化15】

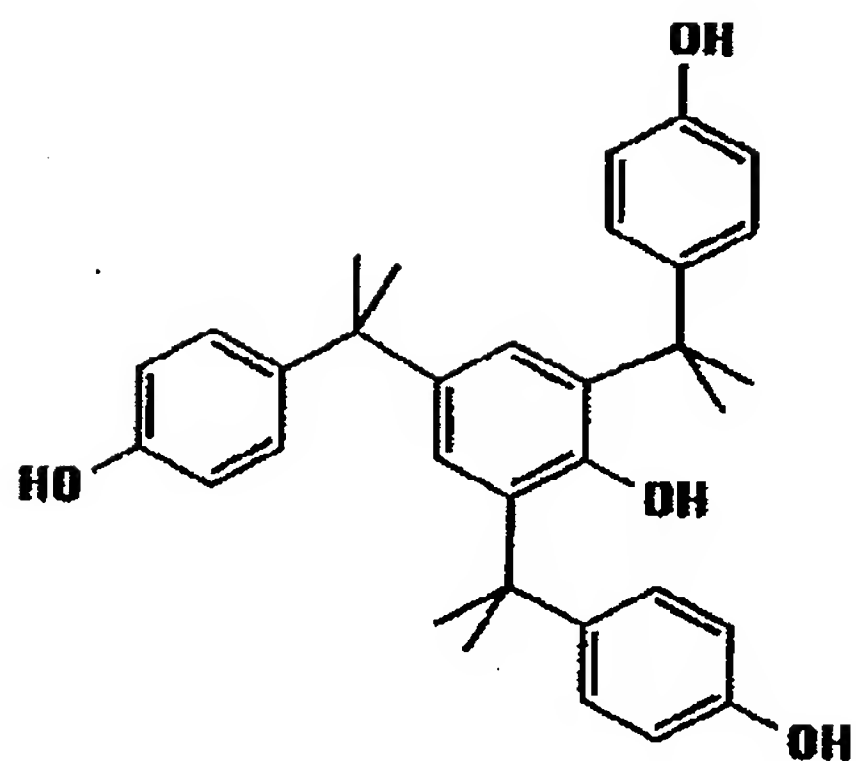
30

40

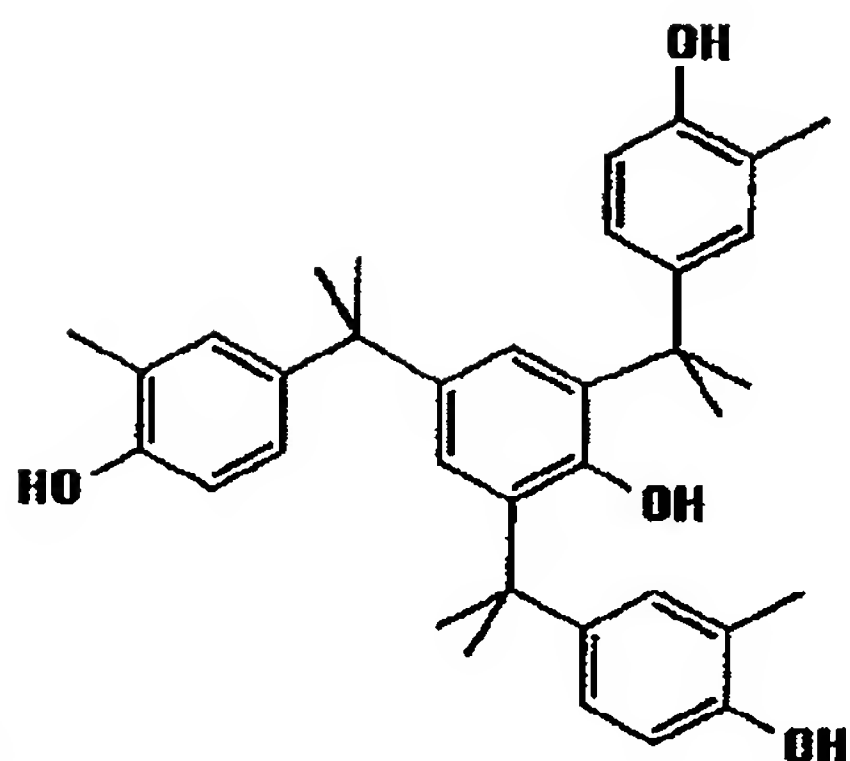
50

31

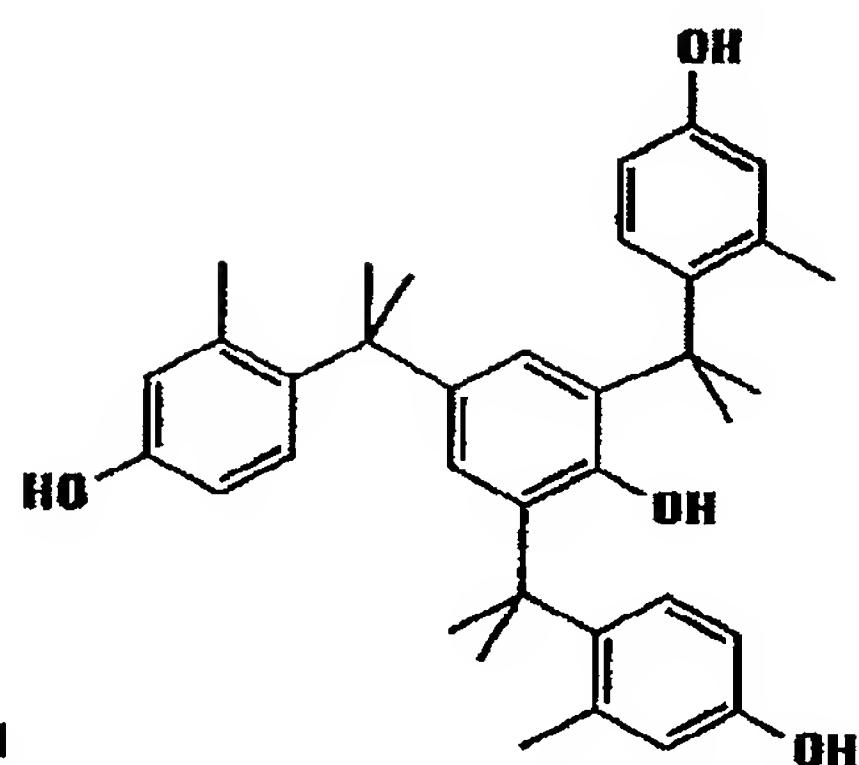
32



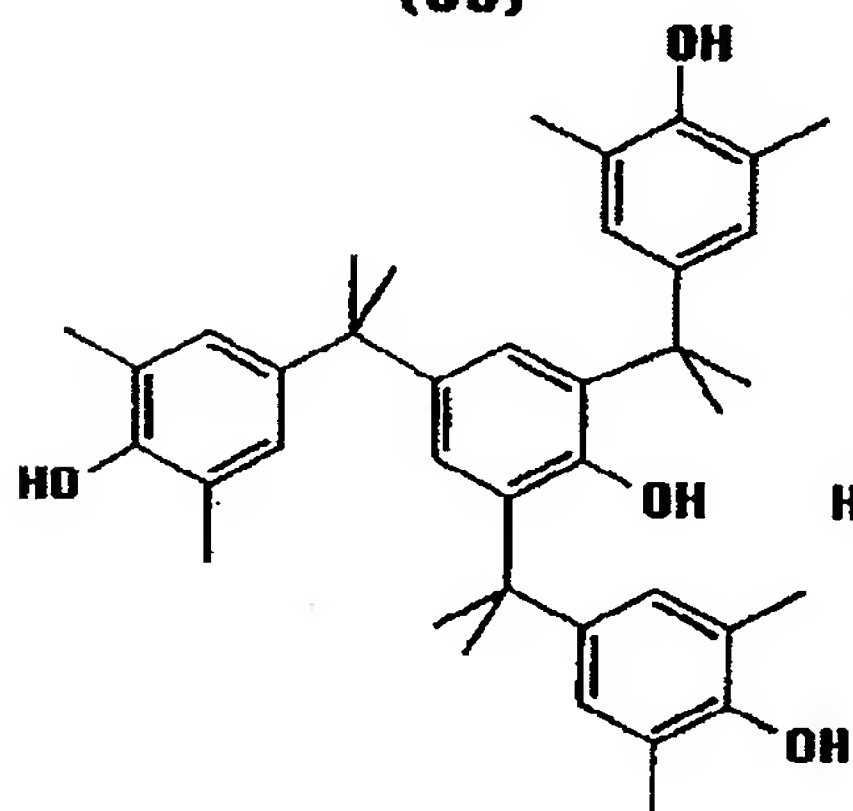
(68)



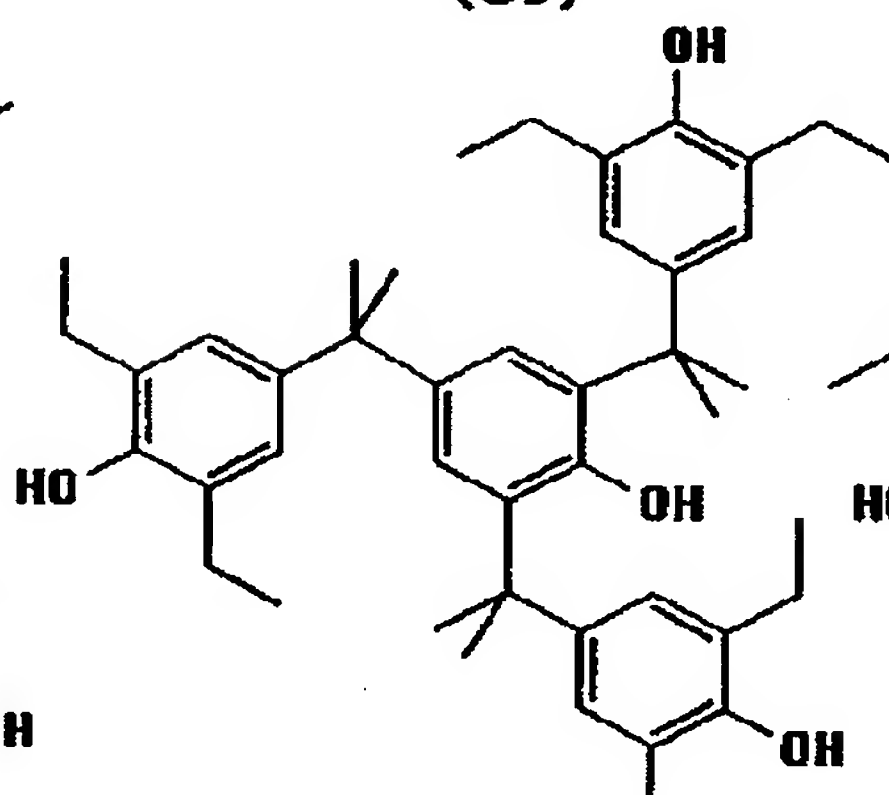
(69)



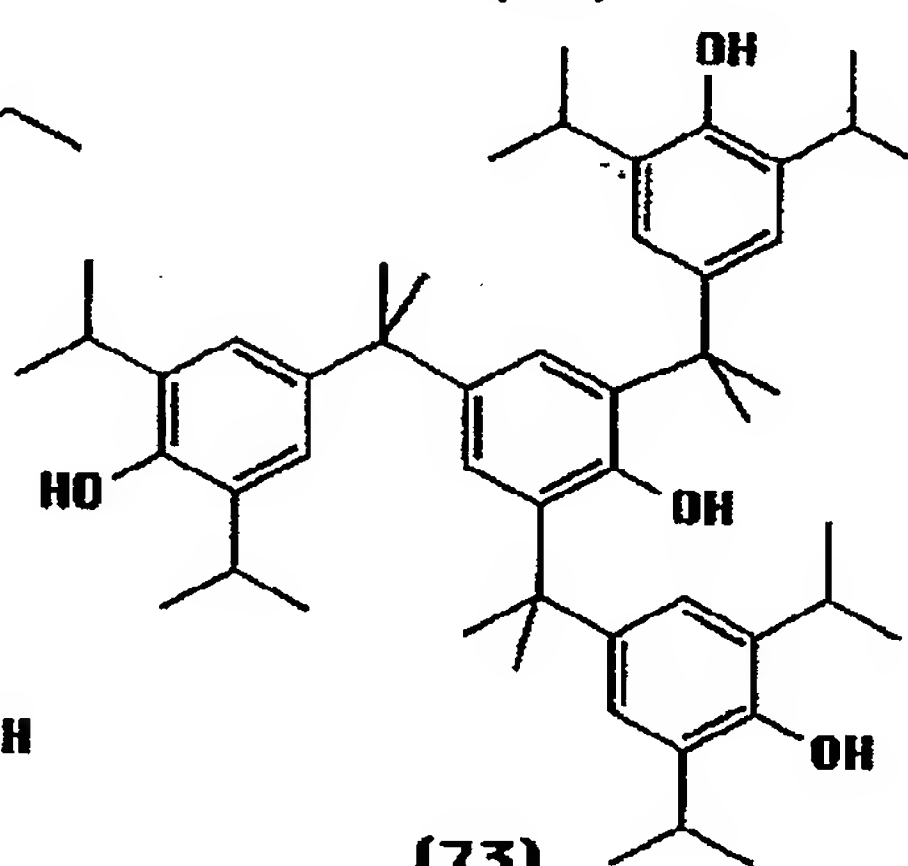
(70)



(71)



(72)



(73)

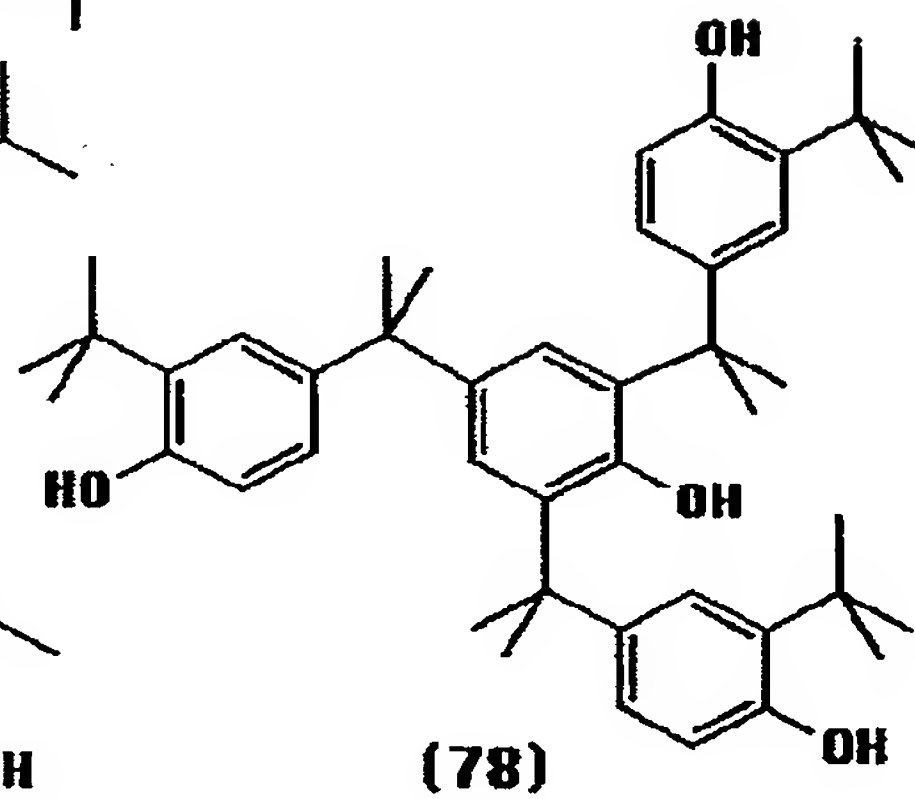
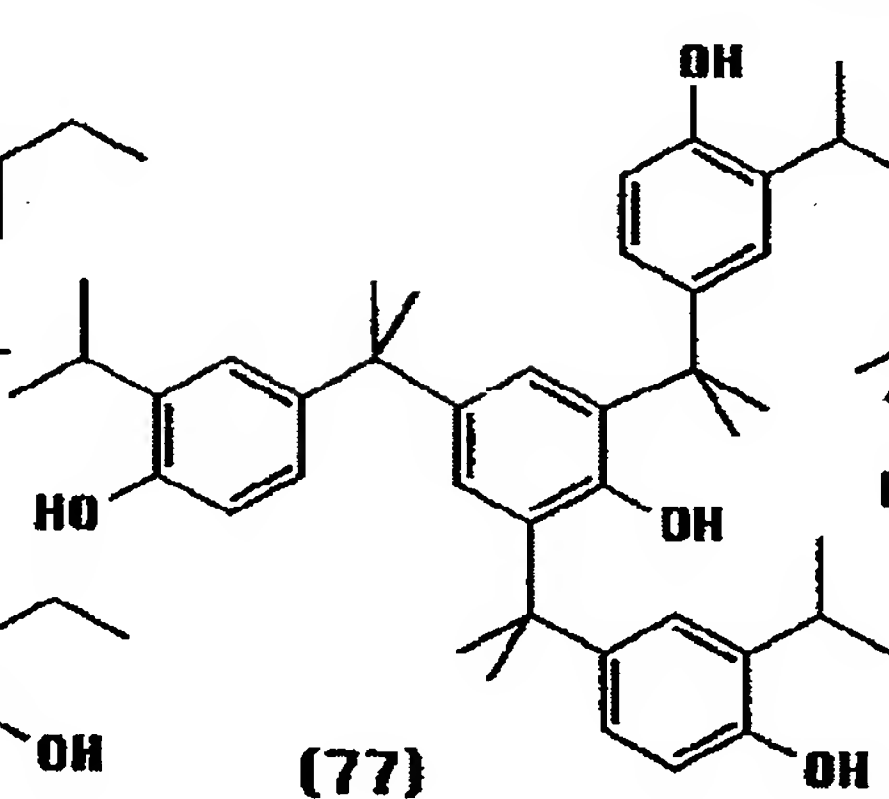
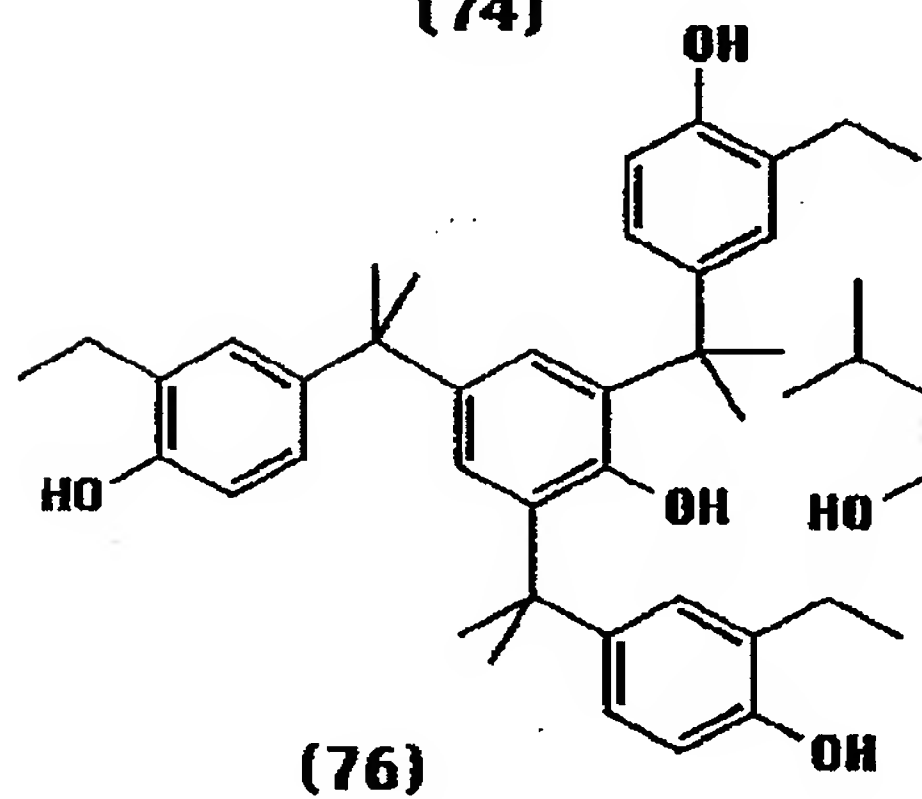
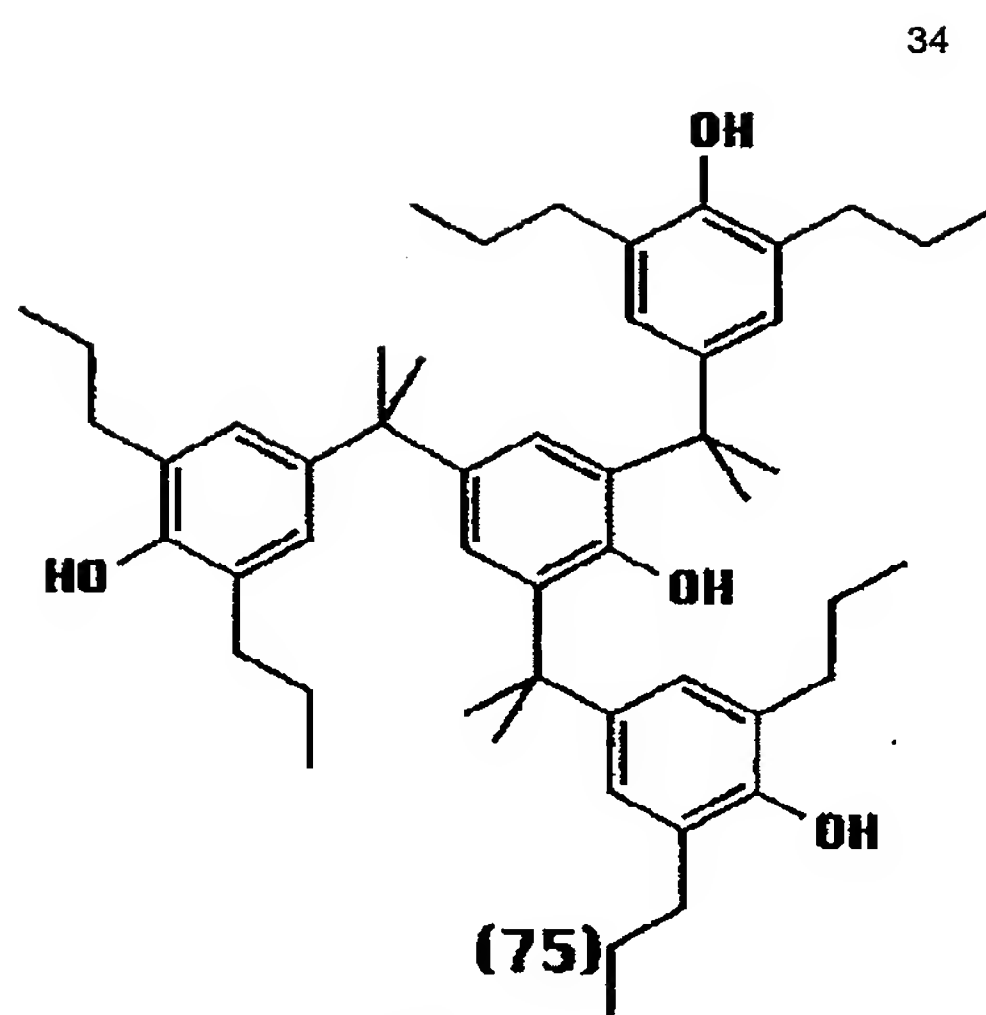
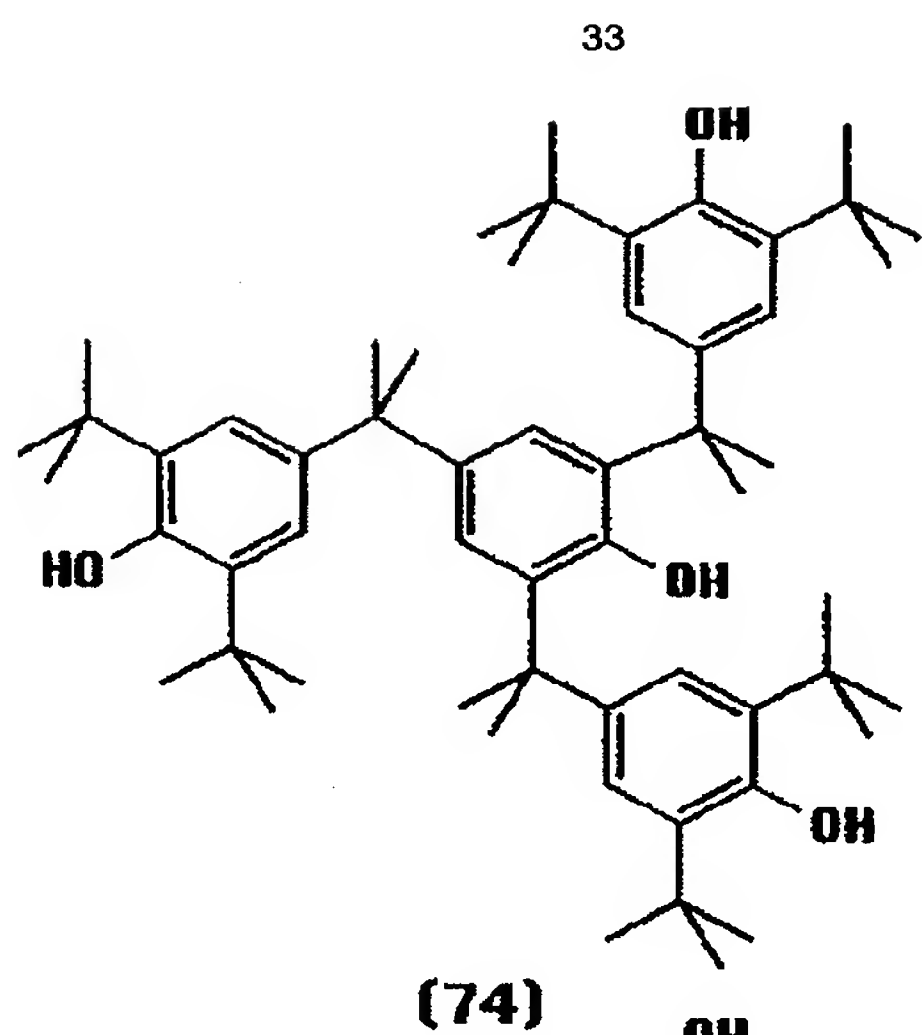
【0030】

【化16】

30

40

50

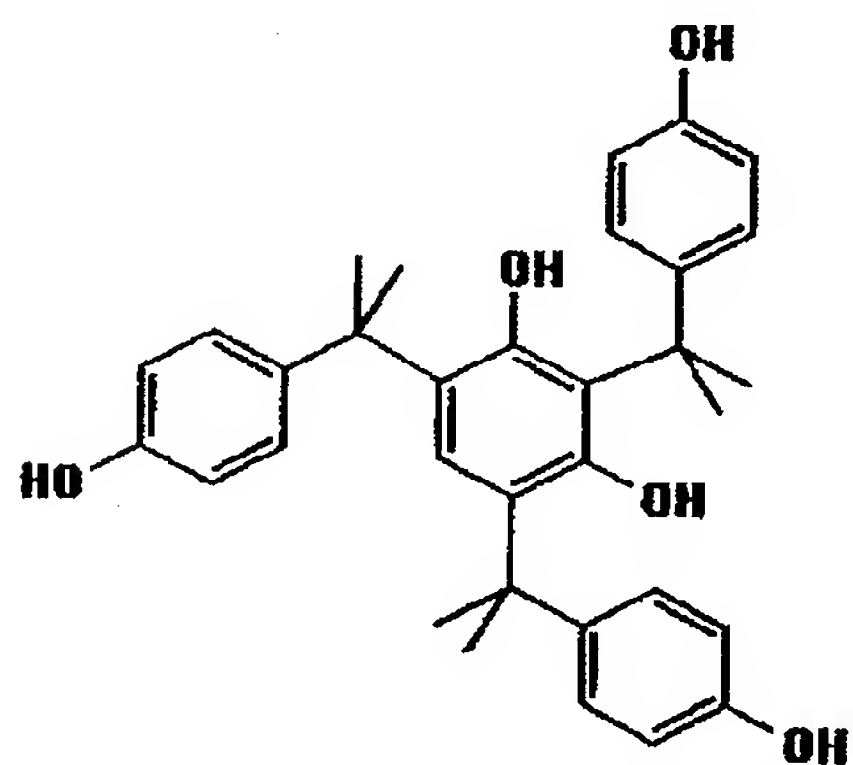


【0031】

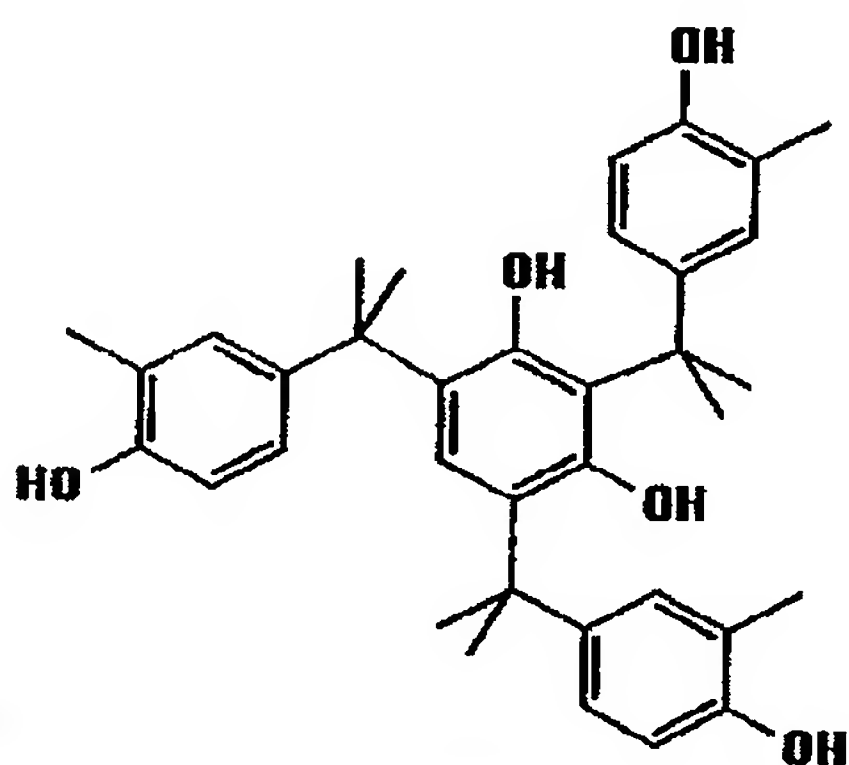
【化17】



35

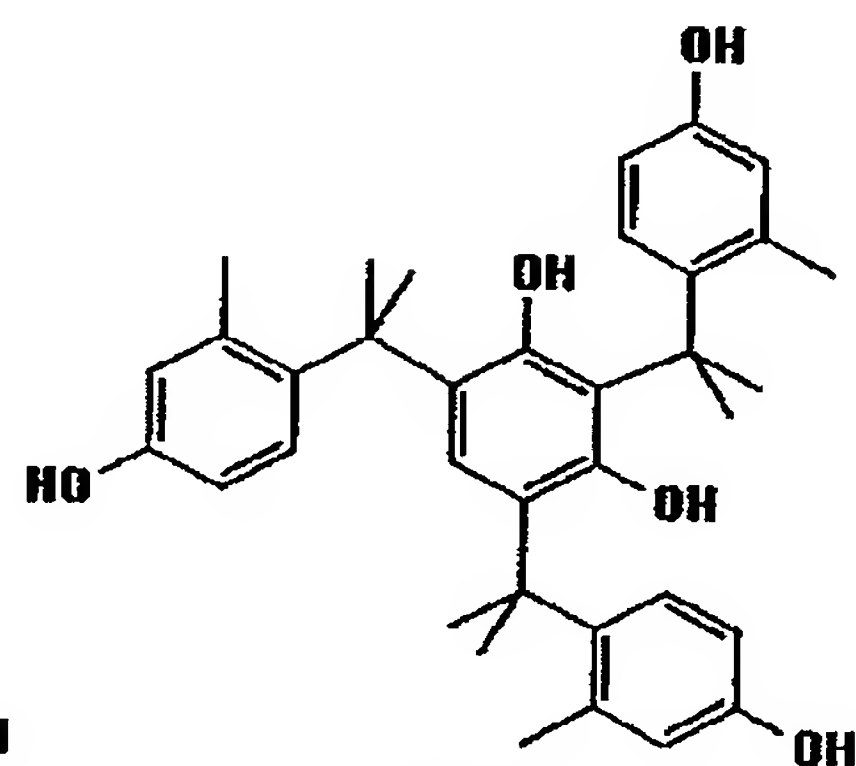


(79)

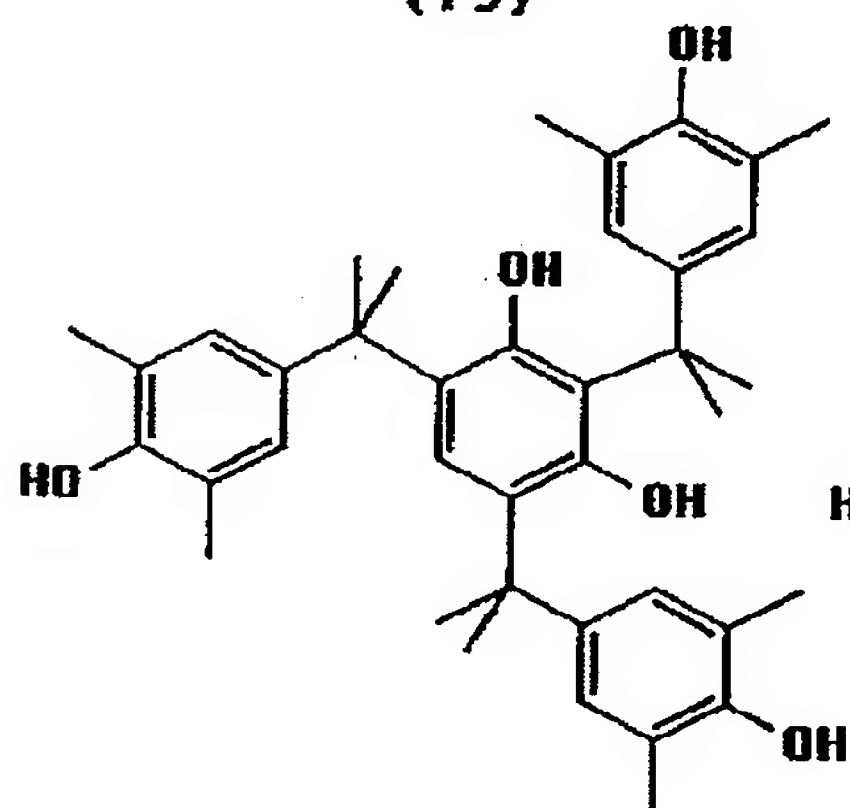


(80)

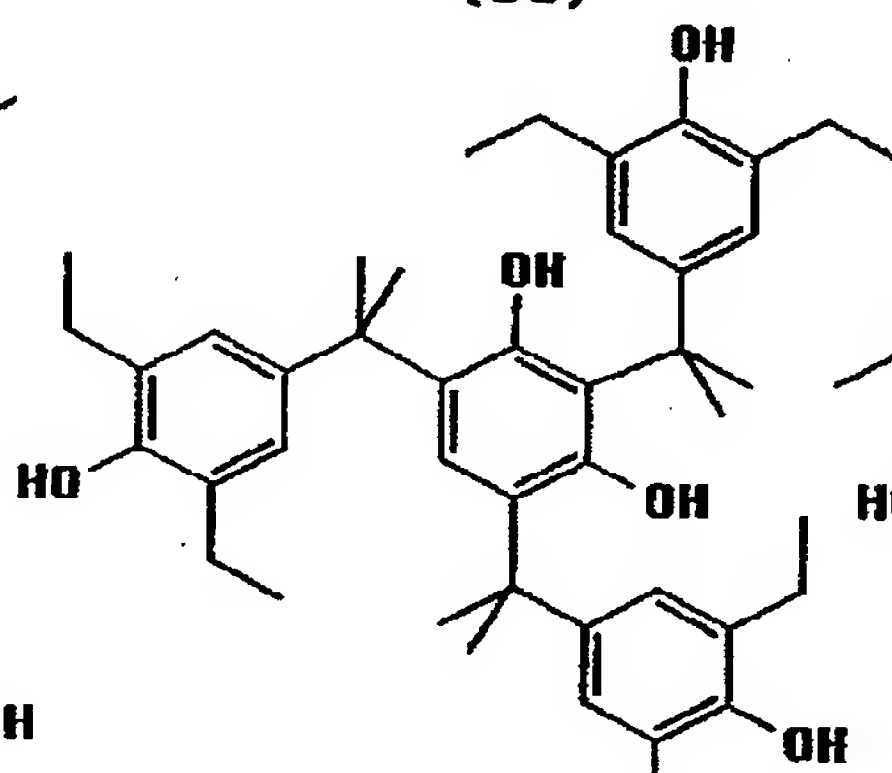
36



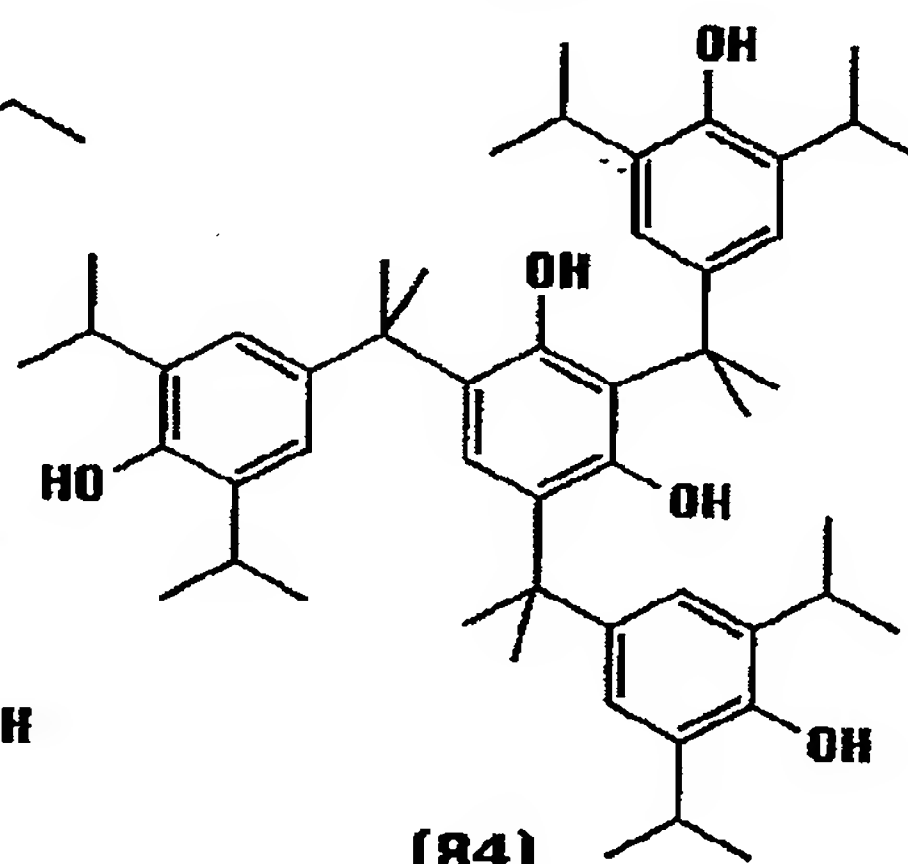
(81)



(82)



(83)



(84)

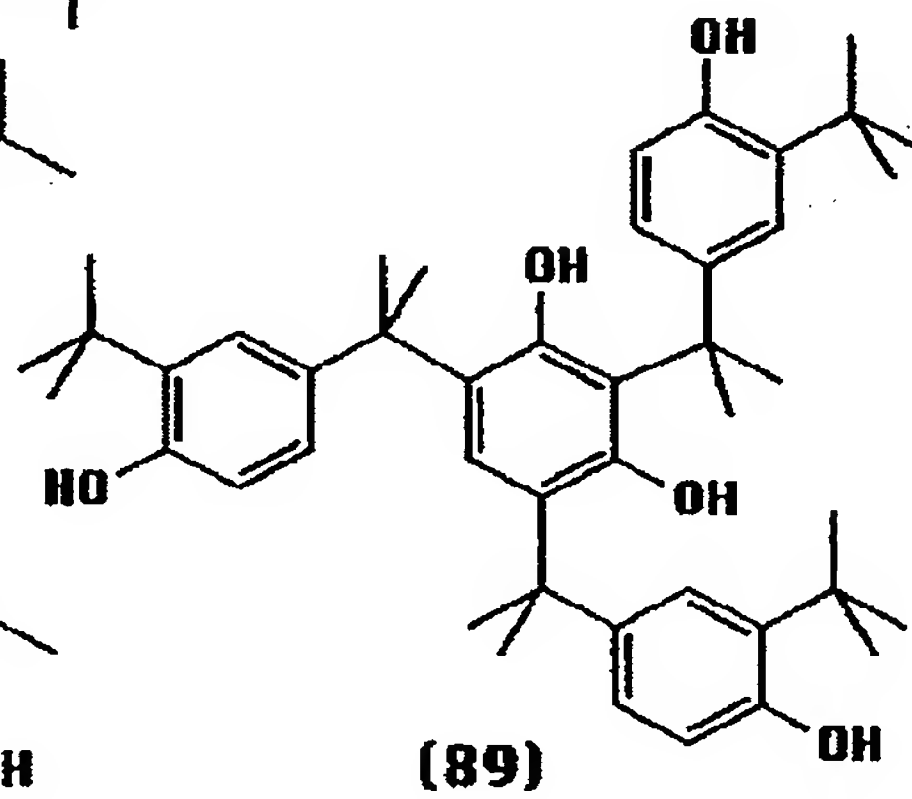
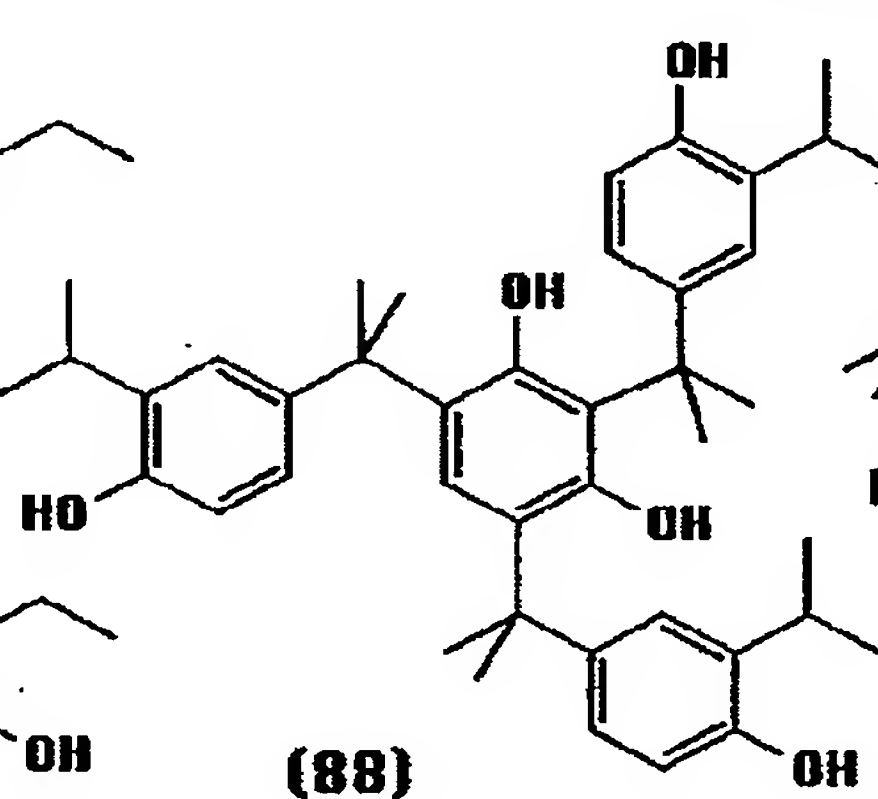
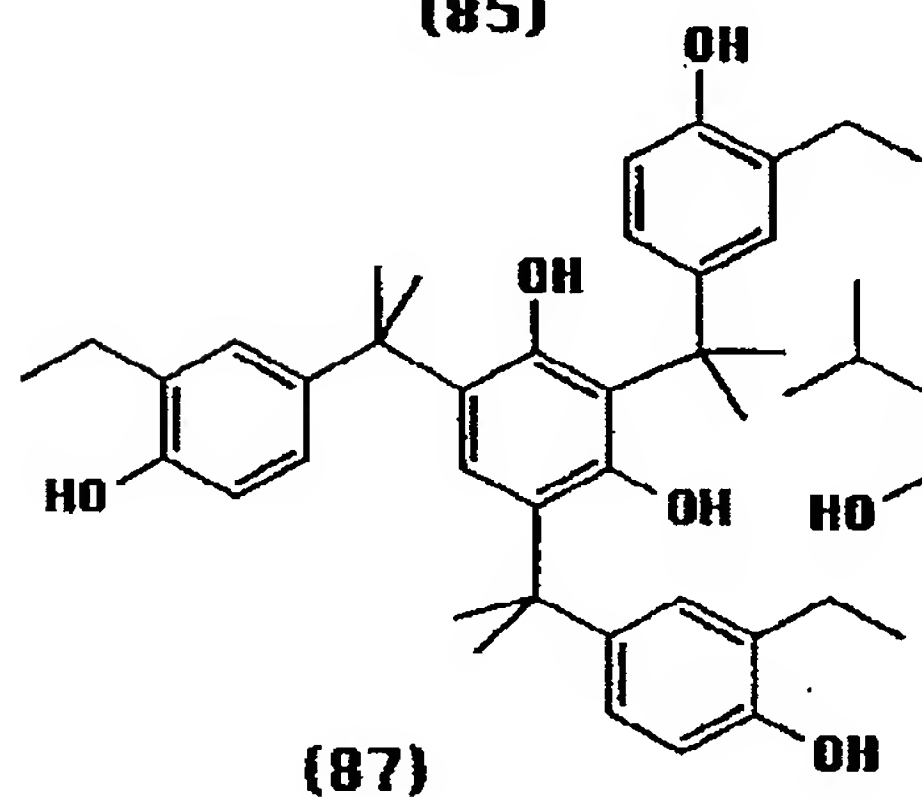
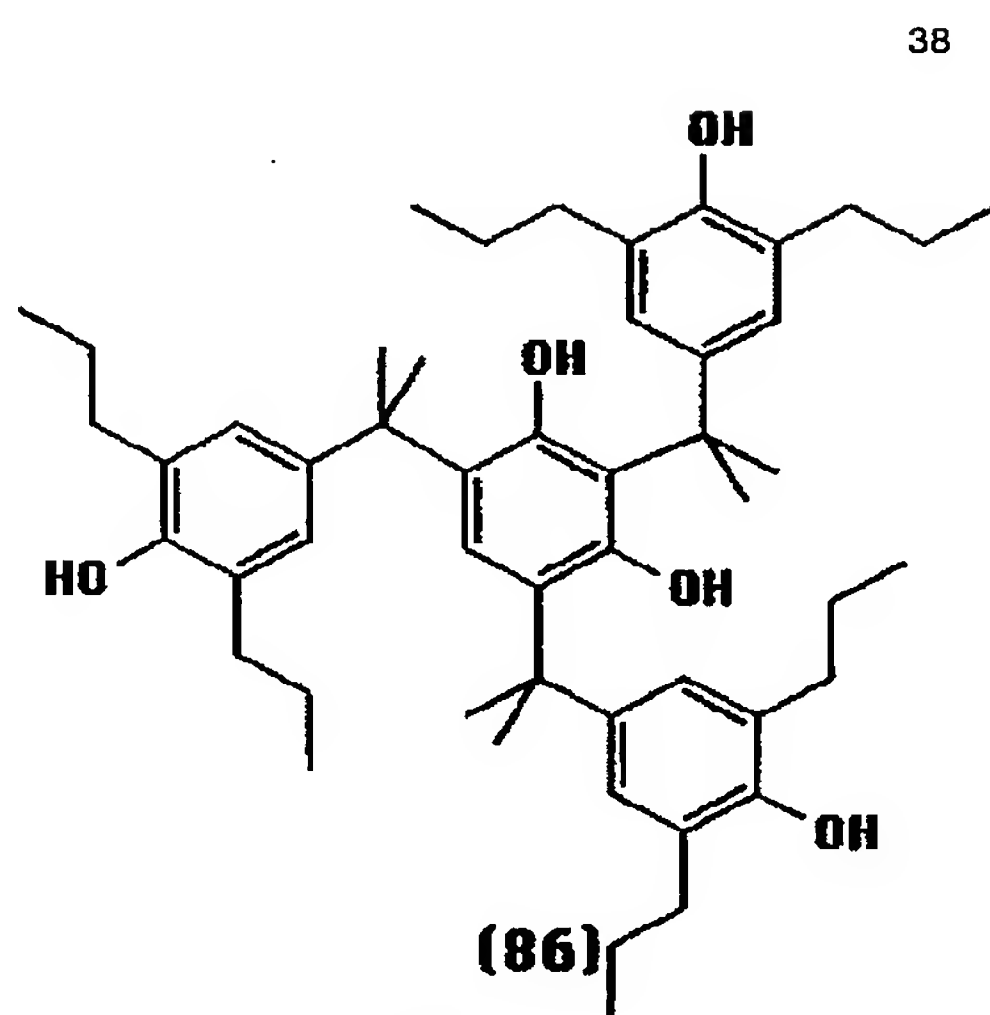
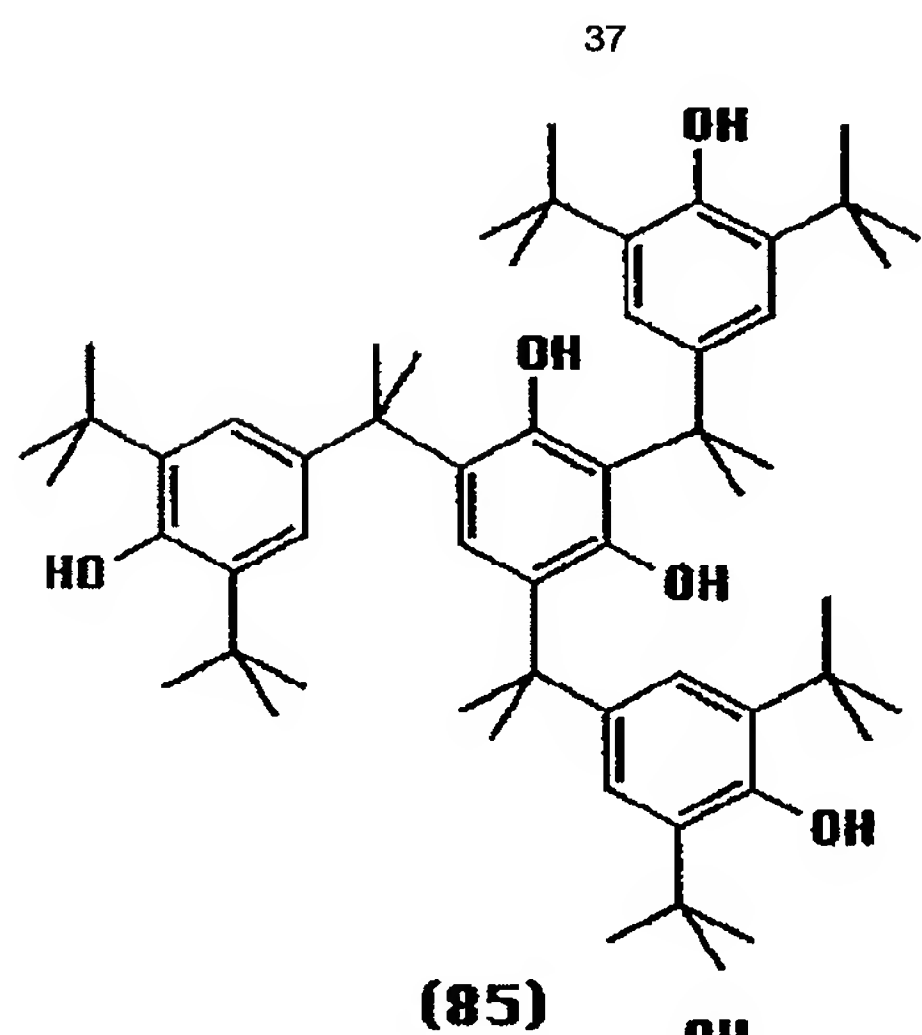
【0032】

【化18】

30

40

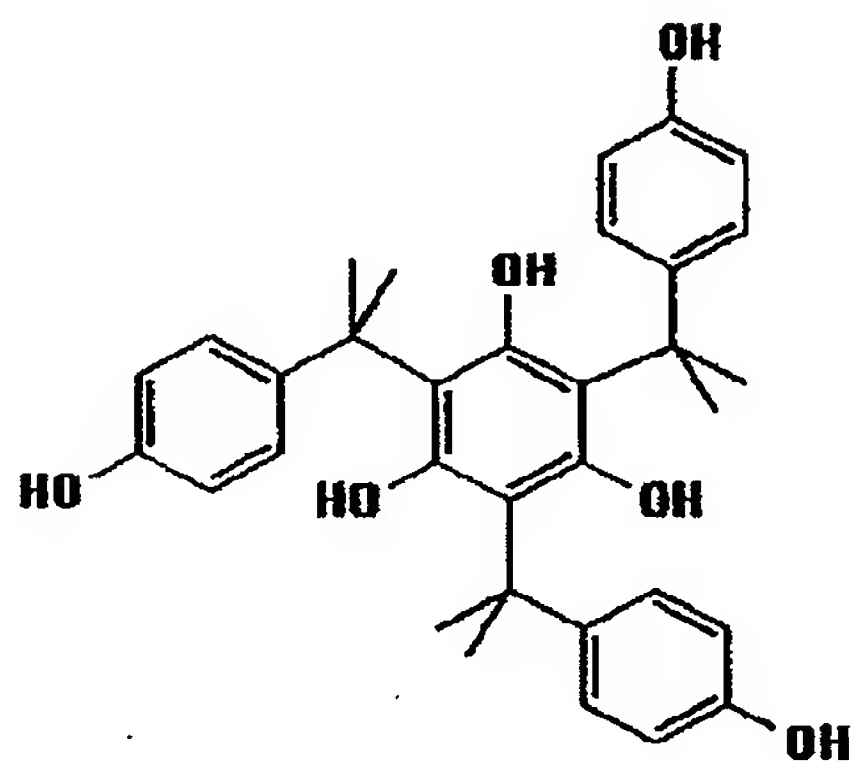
50



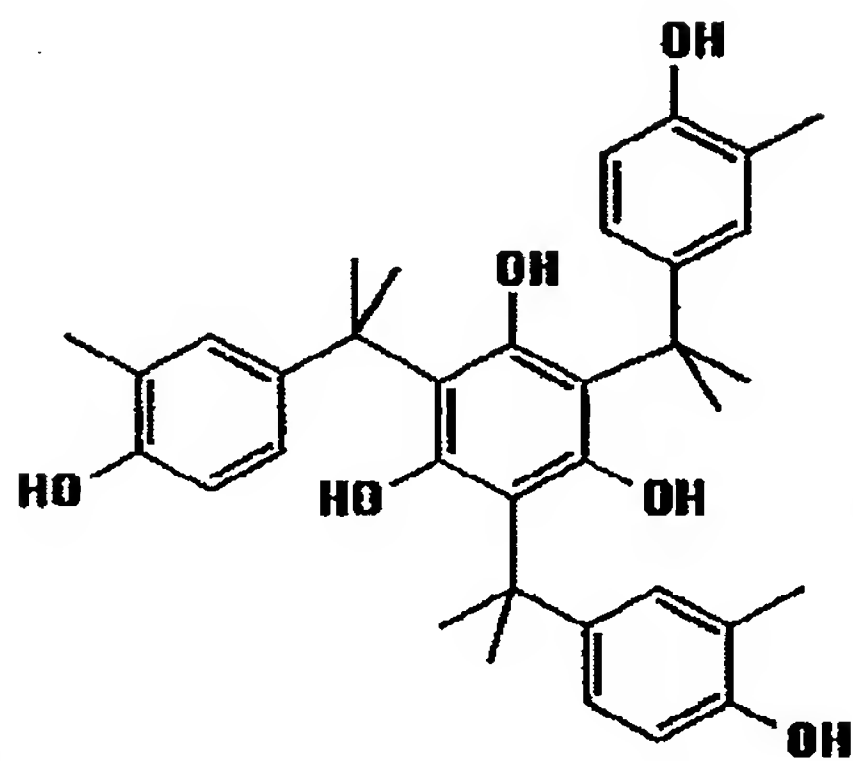
【0033】

【化19】

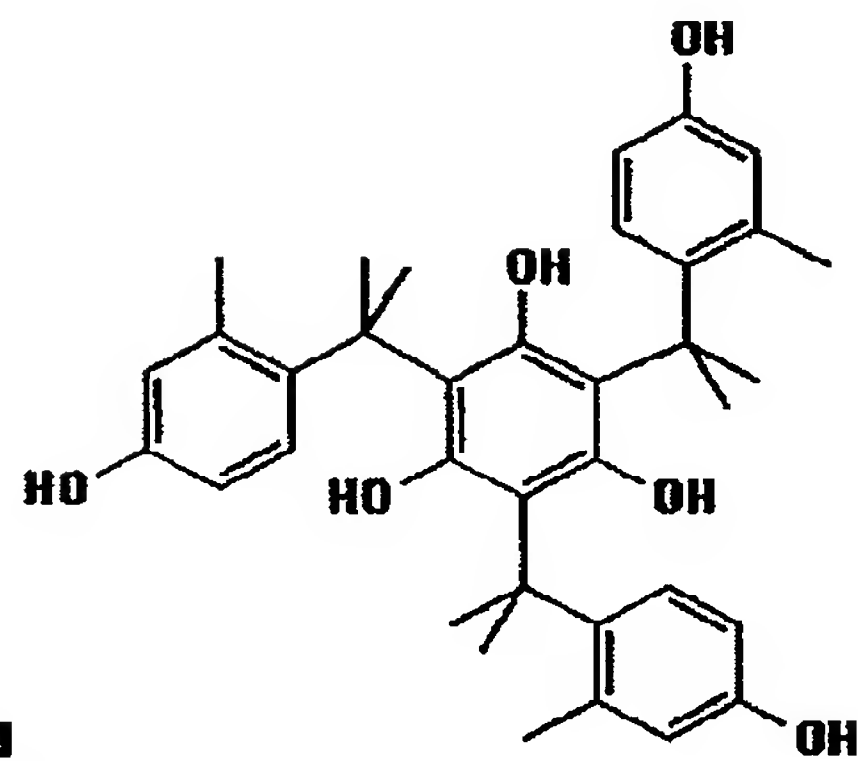
39



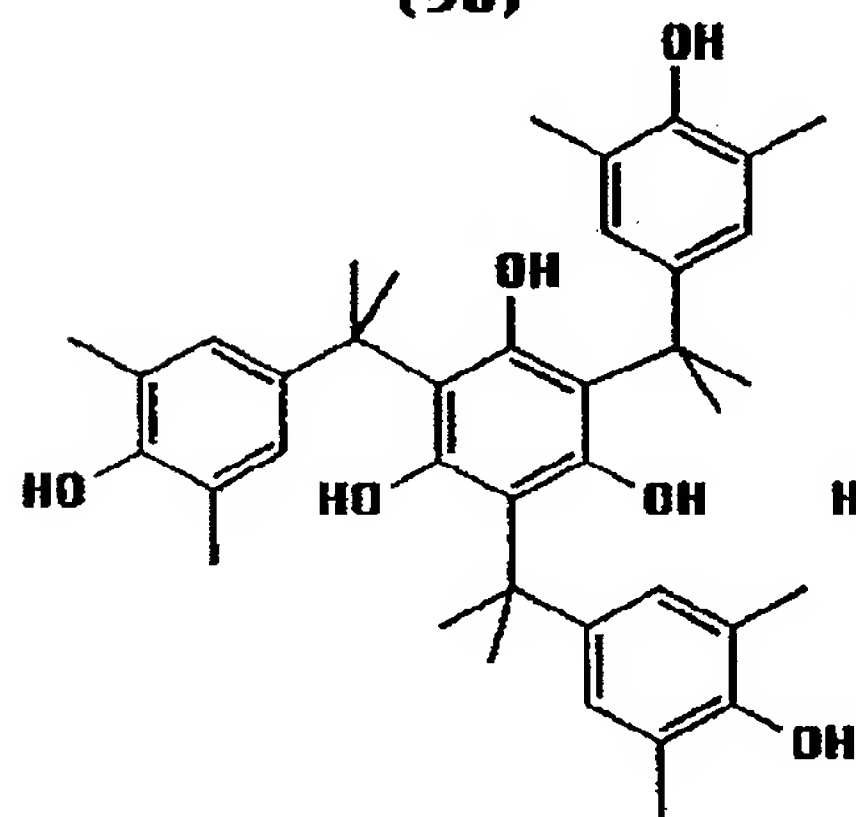
(90)



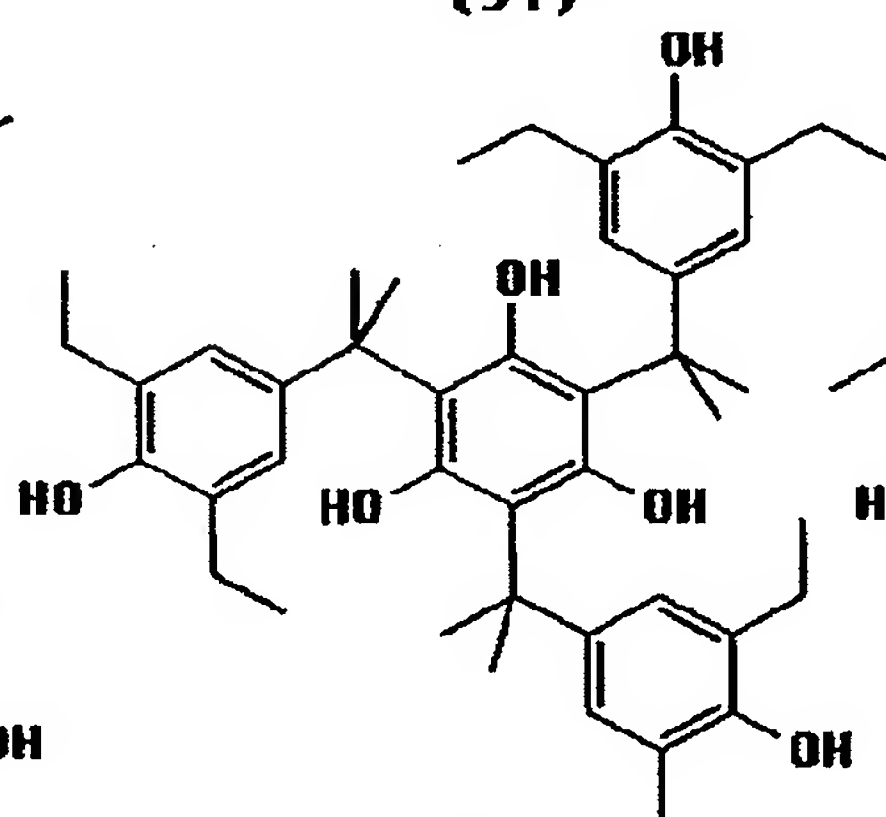
(91)



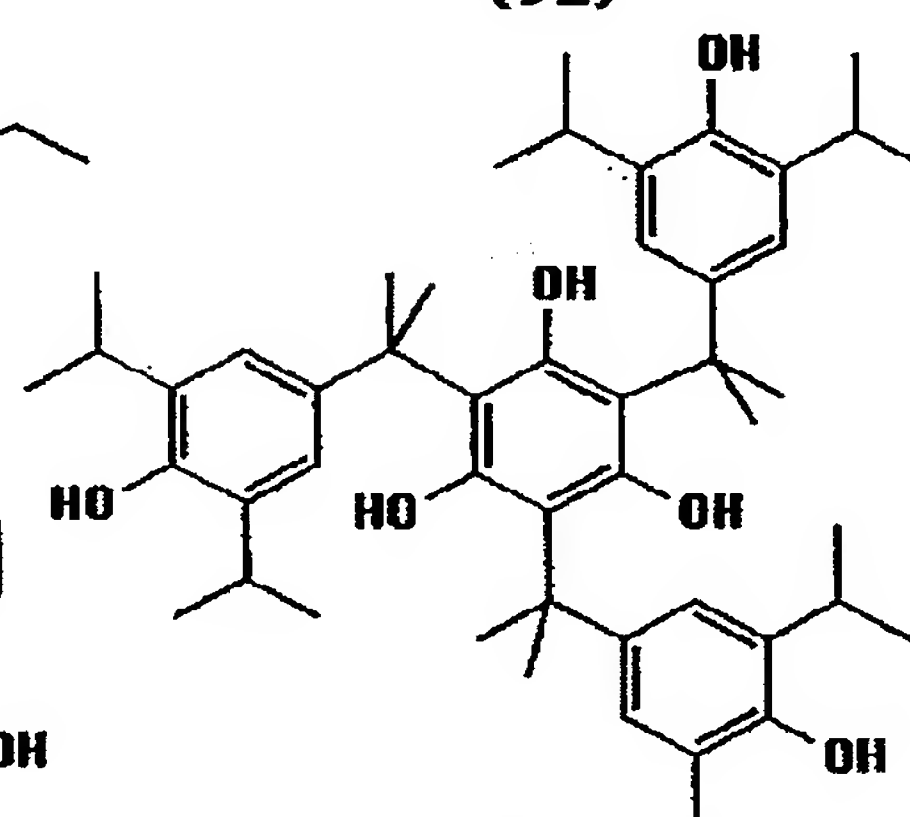
(92)



(93)



(94)



(95)

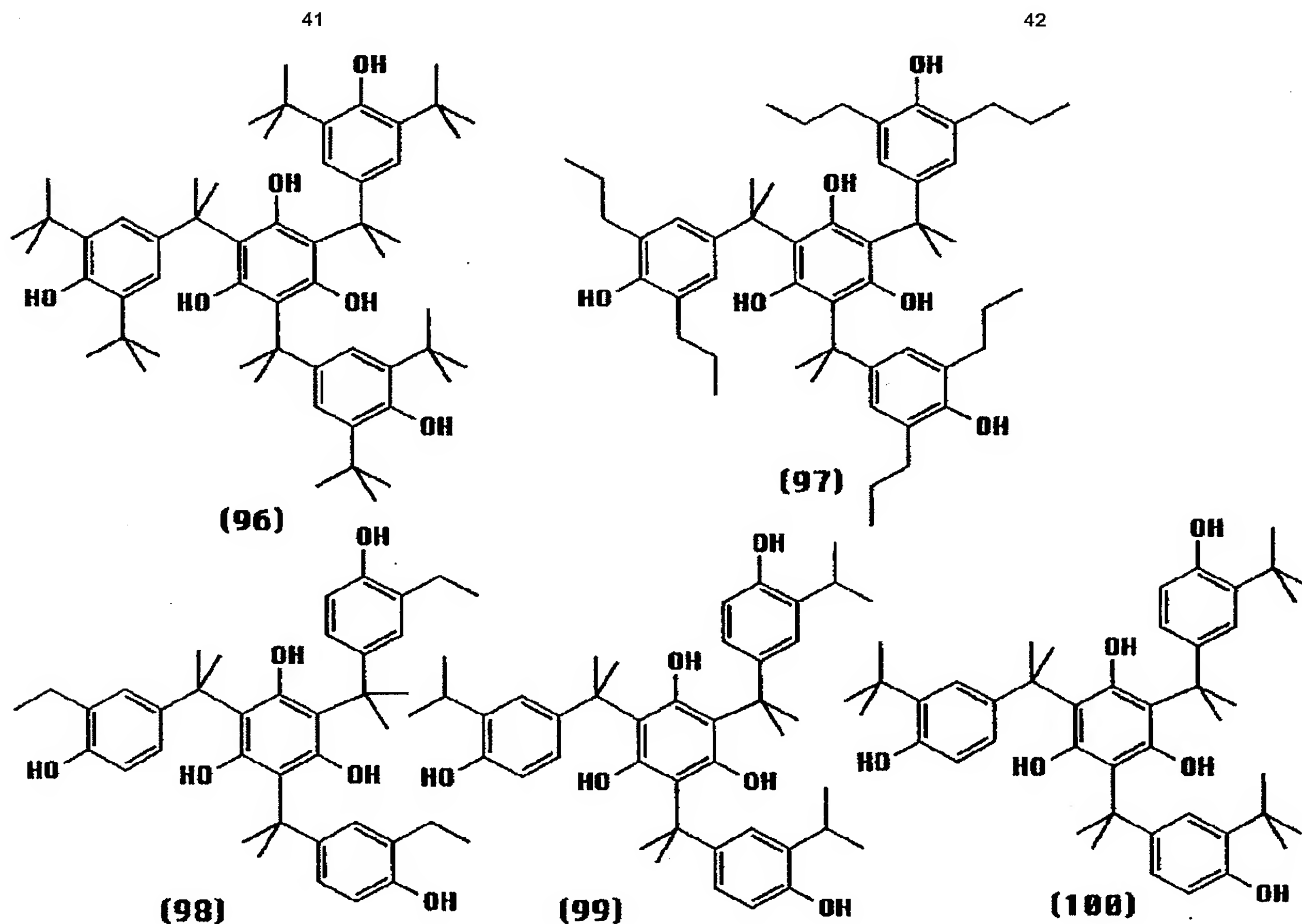
【0034】

【化20】

30

40

50



【0035】本発明の感光性組成物においては、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、構造式(1)で表される化合物1~70重量部、好ましくは5~50重量部、光酸発生剤0.005~30重量部、好ましくは0.01~20重量部の割合で用いられる。構造式(1)で表される化合物の量がこの範囲よりも少ないと、露光部と未露光部との間で十分な溶解速度変化が得られず良好なレジストパターンが得られない。逆にこの範囲よりも多いと、レジストの塗布特性が悪くなる。光酸発生剤の量がこの範囲よりも少ないと、感度が非常に低くなり実用にならない。光酸発生剤の量がこの範囲よりも多いと、光酸発生剤によるレジスト膜の透明性の低下により、レジストパターンが台形になり解像力の低下を引き起こす。

【0036】通常アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤及び上記式(1)の化合物は、これらを適当な溶媒に溶解して用いられる。溶媒としては、該光酸発生剤、構造式(1)で表される化合物、および該樹脂に対して、十分な溶解度を持ち良好な塗膜性を与える溶媒であれば特に制限はないが、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチルー2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチ

ル、3-メトキシプロピオン酸メチルなどのエステル系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、2-ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン系溶媒、あるいはこれらの混合溶媒、あるいはさらに芳香族炭化水素を添加したものなどが挙げられる。溶媒の使用割合は、感光性組成物中の固形分の総量に対して重量比として1~20倍の範囲であることが好ましい。

【0037】本発明のポジ型感光性組成物を用いて半導体基板上にレジストパターンを形成する場合には、通常、上記のような溶媒に溶解した本発明のポジ型感光性組成物を半導体基板上に塗布し、プリベーク、露光によるパターンの転写、露光後加熱(ポストエクスポージャーベイク; PEB)、現像の各工程を経てフォトリソグとして使用することができる。半導体基板は、通常半導体製造用基板として使用されているものであり、シリコン基板、ガリウムヒ素基板などである。

【0038】塗布には通常スピンコーターが使用され、露光には、高圧水銀灯の436nm、365nmの光、

低圧水銀灯の254nm、またはエキシマレーザーなどを光源とする157nm、193nm、222nm、248nmの光が用いられる。露光の際の光は、単色光でなくブロードであってもよい。また、位相シフト法による露光も適用可能である。特に低圧水銀灯及びエキシマレーザーを光源とする光が好適に用いられる。

【0039】本発明のポジ型フォトレジスト組成物の現像液には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ類、エチルアミン、 $n$ -プロピルアミンなどの第1級アミン類、ジエチルアミン、 $n$ -プロピルアミンなどの第2級アミン類、トリエチルアミン、 $N$ 、 $N$ -ジエチルメチルアミンなどの第3級アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第4級アンモニウム塩、もしくはこれにアルコール、界面活性剤などを添加したものを使用することができる。

【0040】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、超LSIの製造のみならず一般のIC製造用、マスク製造用、画像形成用、液晶画面製造用、カラーフィルター製造用あるいはオフセット印刷用としても有用である。

【0041】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限り実施例により何等制約は受けない。

【0042】合成例1 (tert-ブトキシカルボニルオキシ化ポリビニルフェノールの合成)

窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコに、ポリビニルフェノール(重量平均分子量5000)124gとアセトン500mlとを加え、均一に溶解させたあと、触媒として $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノピリジン0.2gを加えて、ウォーターバスで40℃に加熱した。これに、ジ-tert-ブチルジーカーボネート50gをゆっくり加え、4時間攪拌を続けた。次いで、この反応溶液を、9mlの36%濃塩酸を加えた4.5リットルのイオン交換水に投入して、ポリマーを回収した。このポリマーをアセトンに再び溶解させ、これを4.5リットルのイオン交換水に投入して、再沈によりポリマーを回収した。このポリマーを4リットルのイオン交換水で4回洗浄したあと、真空乾燥して、130gのtert-ブトキシカルボニルオキシ化ポリビニルフェノールを得た。該化合物のフェノール性水酸基のtert-ブトキシカルボニルオキシ化の割合(樹脂の熱分解による重量減少率より測定)は22.3%であった。

【0043】合成例2 (前記化合物(13)のtert-ブトキシカルボニルオキシ化)

窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン40ml、前記化合

物(13)を3.23g、4- $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノピリジン0.02gを入れて、均一に溶解させ、ウォーターバスで40℃に加熱した。これに、ジ-tert-ブチルジーカーボネート8.73gをゆっくり加え、40℃で4時間攪拌を続けた。次いで、この反応溶液を600mlのイオン交換水に投入し、白色の固体を析出させた。この固体をイオン交換水で3回洗浄し、真空乾燥して、化合物(13)のtert-ブトキシカルボニルオキシ化物7.06gを得た。該化合物の $m/m+n$ は1であった。

【0044】合成例3 (tert-ブトキシカルボニルオキシ化ビスフェノールAの合成)

窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン400ml、ビスフェノールA48g、4- $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノピリジン0.17gを入れて、均一に溶解させ、ウォーターバスで40℃に加熱した。これに、ジ-tert-ブチルジーカーボネート100gをゆっくり加え、4時間攪拌を続けた。次いで、この反応溶液を1リットルのイオン交換水に投入し、白色の固体を析出させた。この固体をイオン交換水で3回洗浄し、真空乾燥して、70gのtert-ブトキシカルボニルオキシ化ビスフェノールAを得た。

【0045】実施例1

合成例1で得られた樹脂1.0g、構造式(1)で表される化合物として、合成例2で得られたtert-ブトキシカルボニルオキシ化物0.43g、光酸発生剤として、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート0.07g、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.6gを混合し、レジスト感光液を調製した。この感光液を0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターでろ過した後シリコン基板上にスピコートし、ホットプレート上で120℃、90秒間ベークし、膜厚0.75 $\mu$ mのレジスト膜とした。このシリコン基板上のレジスト膜をニコン社製KrFエキシマレーザー縮小投影露光装置(NA=0.42)を用い、12mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギー量で露光した後、ホットプレート上で80℃、90秒間ベークした。この後、このレジスト膜をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38重量%水溶液で1分間現像した。現像後に得られたレジストパターンを走査電子顕微鏡で観察することにより解像力を評価した。その結果、0.26 $\mu$ mのラインアンドスペースが良好な形状で解像されていた。

【0046】比較例1

合成例1で得られた樹脂1.0g、光の作用によって発生した酸により反応しアルカリ可溶性となる化合物として、合成例3で得られたtert-ブトキシカルボニルオキシ化ビスフェノールA0.43g、光酸発生剤として、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート0.07gおよびプロピレングリコールモ



ノメチルエーテルアセテート4.6gを混合し、レジスト感光液とした。この感光液をシリコン基板上にスピコートし、ホットプレート上で120℃、90秒間ベークし、膜厚0.75 $\mu$ mのレジスト膜とした。このシリコン基板上のレジスト膜をニコン製KrFエキシマレーザ縮小投影露光装置(NA=0.42)を用い、10mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギー量で露光した後、ホットプレート上で80℃、90秒間ベークした。この後、このレジスト膜をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.3

8重量%水溶液で1分間現像した。この現像後に得られたレジストパターンを走査電子顕微鏡で観察することにより解像力を評価した。その結果、0.36 $\mu$ mのラインアンドスペースまでしか良好な形状で解像せず、これより小さいパターンは残膜率が著しく低くなっていた。

【0047】

【発明の効果】本発明のポジ型感光性組成物は、高解像力であり、極めて有用である。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-220740

(43)Date of publication of application : 30.08.1996

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

G03F 7/039

(21)Application number : 07-030814

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 20.02.1995

(72)Inventor : OCHIAI TAMEICHI

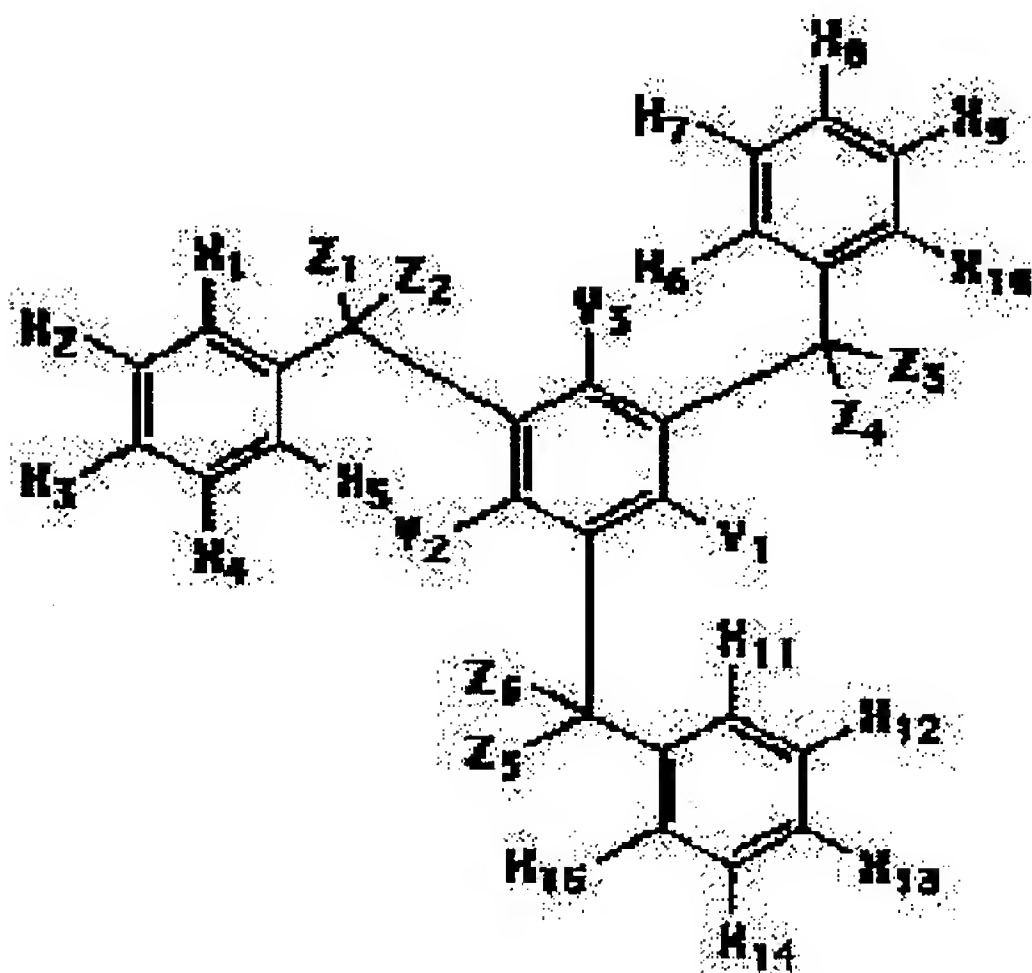
KAMEYAMA YASUHIRO

## (54) POSITIVE TYPE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a positive type photoresist having high resolving power.

CONSTITUTION: This photosensitive compsn. contains an alkali-soluble resin, an optical acid generating agent and a compd. represented by the formula, wherein each of X1-X15 is H, alkyloxycarbonyloxy, hydroxyl or alkyl, each of Y1-Y3 is H, alkyloxycarbonyloxy or hydroxyl, each of Z1-Z6 is H or alkyl, at least one of X1-X15 and Y1-Y3 is alkyloxycarbonyloxy and at least three of them are alkyloxycarbonyloxy or hydroxyl.



## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

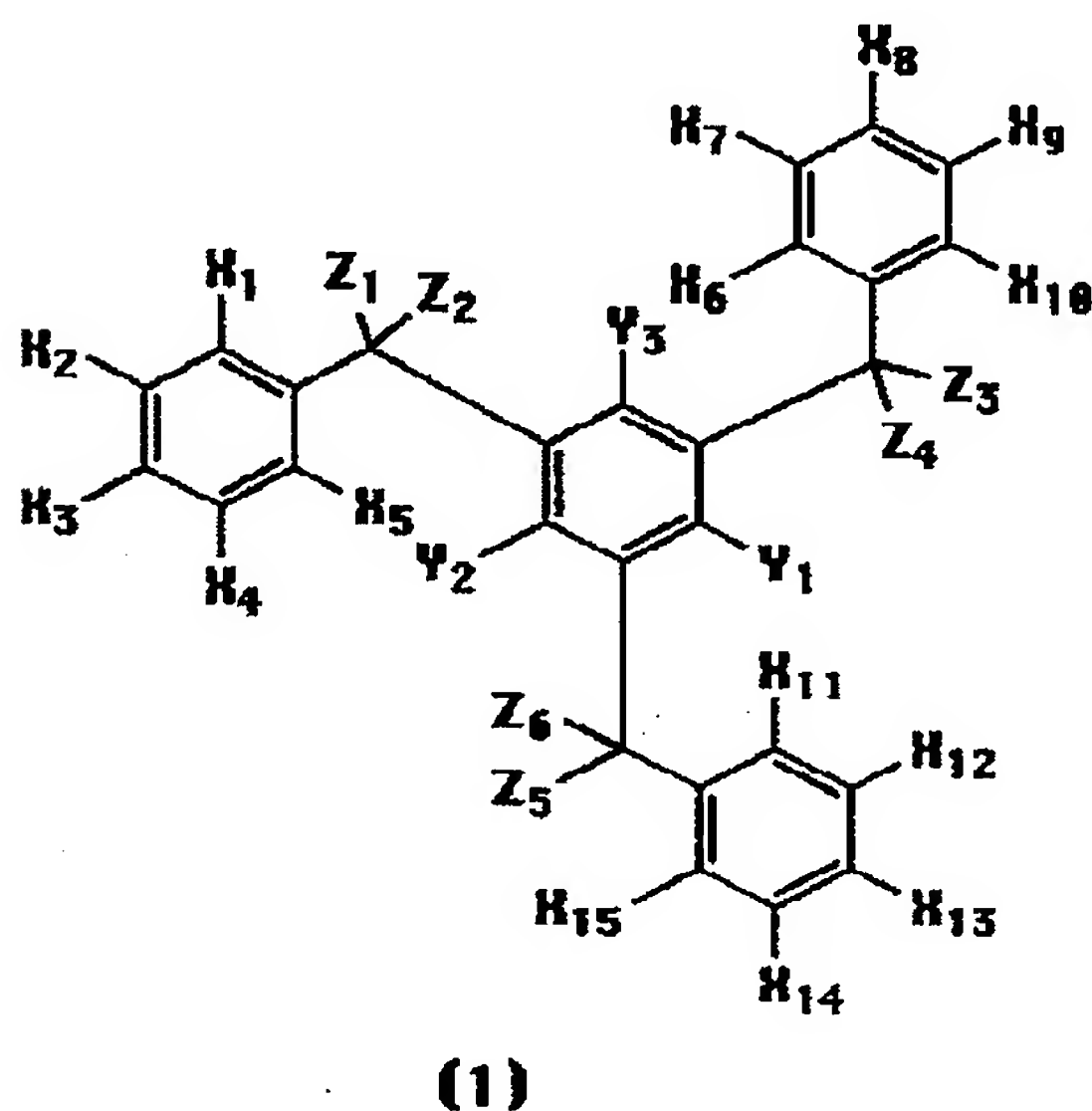
3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A positive type photosensitive composition containing alkalis soluble resin, a photo-oxide generating agent, and a compound expressed with the following structural formula (1).

[Formula 1]



however — in a structural formula (1) —  $X_1 - X_{15}$  — independent — a hydrogen atom and alkyloxy carbonyloxy group — a hydroxyl group. Or an alkyl group is expressed,  $Y_1 - Y_3$  express a hydrogen atom, alkyloxy carbonyloxy group, or a hydroxyl group independently, and  $Z_1 - Z_6$  express a hydrogen atom or an alkyl group independently. However, at least one piece chosen from the group which consists of  $X_1 - X_{15}$  and  $Y_1 - Y_3$  is an alkyloxy carbo NIRUOKI group, and at least three pieces are alkyloxy carbonyloxy group or a hydroxyl group.

[Claim 2] In this structural formula (1), at least one of  $X_1 - X_5$  is alkyloxy carbonyloxy group or a hydroxyl group, And at least one of  $X_6 - X_{10}$  is alkyloxy carbonyloxy group or a hydroxyl group, And at least one of  $X_{11} - X_{15}$  is alkyloxy carbonyloxy group or a hydroxyl group, And the positive type photosensitive composition according to claim 1, wherein at least one of  $X_1 - X_{15}$  is alkyloxy carbonyloxy group.

[Claim 3] The positive type photosensitive composition according to claim 1 or 2 characterized by at least one of  $Y_1 - Y_3$  being alkyloxy carbonyloxy group in this structural formula (1).

[Claim 4] The positive type photosensitive composition according to claim 3, wherein at least two pieces,  $Y_1 - Y_3$ , are alkyloxy carbonyloxy group or a hydroxyl group.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the positive type photosensitive composition which

generally induces a radiant ray, and it is related with a positive type photosensitive composition by which alkalis soluble resin, a photo-oxide generating agent, and the specific compound that has an acid labile group being included in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]If the high integration of an integrated circuit advances by one 4 times the speed of this in three years so that it may generally say, for example, a dynamic random access memory (DRAM) is taken for an example, formal production of the thing with a 4M bit storage capacity is started now. In connection with it, the demand to photolithography technology indispensable to production of an integrated circuit is also becoming severe every year. For example, it is expected that the lithography technology of a 0.8-micrometer level is needed for production of 4 M bit DRAM, and also the lithography technology of a 0.5-micrometer level is needed for it in 16MDRAMs which high integration followed. In connection with this, short wavelength formation is also following to KrF excimer laser light (248 nm) further wavelength used for exposure of resist i lines (365 nm) from g line (436 nm) of the mercury-vapor lamp. However, in the positive type photoresist which makes the conventional naphthoquinonediazide system compound a sensitizing agent, to the light of far ultraviolet regions, such as KrF excimer laser light, transmissivity will be dramatically low and will be low sensitivity and low resolution. The chemical amplification type positive type photoresist which consists of a compound that the solubility over an alkali developing solution increases by an acid catalyzed reaction as a new positive resist which solves such a problem, and a photo-oxide generating agent which generates acid from an operation of light is proposed variously. Especially in such chemical amplification type positive type photoresist, in order to acquire high resolving power, the structure of the compound that the solubility over an alkali developing solution increases remarkably by an acid catalyzed reaction is dramatically important. For example, using t-butoxycarbonyloxy-ized bisphenol A is indicated by JP,4-37760,A as this compound. Although the constituent containing this compound can attain a certain amount of resolution, a constituent which can attain high resolution is desired.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In order to make high resolution of chemical amplification type positive type photoresist, it is required for the acid by which it was generated by exposure to act effective in the acid labile group combined with the constituent of a photoresist composition, and to enlarge alkali solubility change of the resist film to a light exposure.

[0004]In containing the compound of a specific structure of having an acid labile group in the positive type photosensitive composition containing a photo-oxide generating agent as a result of inquiring wholeheartedly based on this knowledge, As compared with the publicly known positive type photoresist composition containing a photo-oxide generating agent, it found out that the high chemical amplification type positive type photoresist composition of resolution was obtained, and resulted in this invention. That is, the purpose of this invention is to provide the chemical amplification type positive type photoresist which solves the problem of said conventional technology and can respond to the half micron lithography using the light of the far ultraviolet region and which has high resolving power.

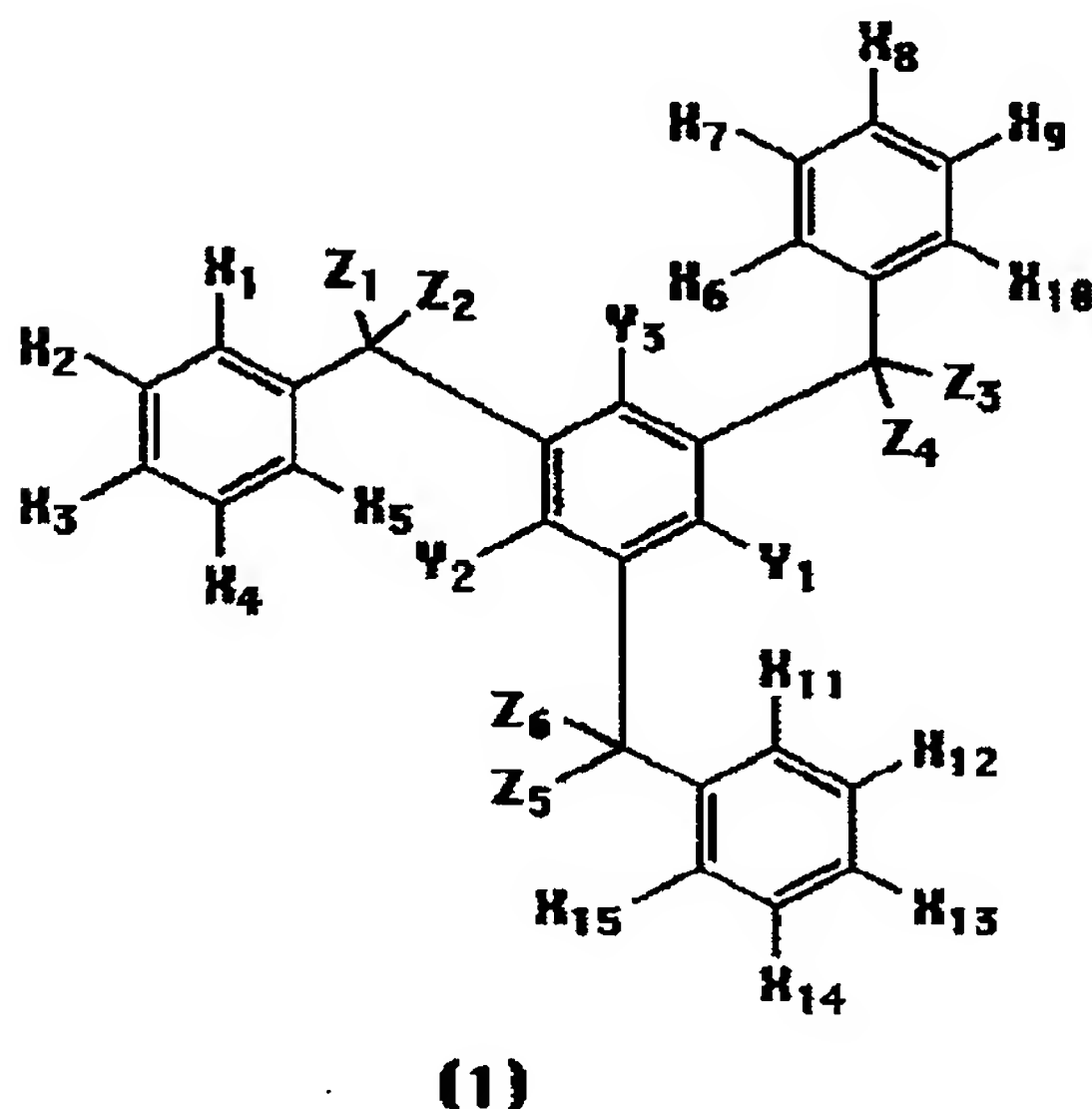
[0005]



[Means for Solving the Problem] Namely, a positive type photosensitive composition, wherein a gist of this invention contains alkalis soluble resin, a photo-oxide generating agent, and a compound expressed with the following structural formula (1).

[0006]

[Formula 2]



[0007] however — in a structural formula (1) —  $X_1 - X_{15}$  — independent — a hydrogen atom and alkyloxy carbonyloxy group — a hydroxyl group. Or an alkyl group is expressed,  $Y_1 - Y_3$  express a hydrogen atom, alkyloxy carbonyloxy group, or a hydroxyl group independently, and  $Z_1 - Z_6$  express a hydrogen atom or an alkyl group independently. However, at least one piece chosen from a group which consists of  $X_1 - X_{15}$  and  $Y_1 - Y_3$  is an alkyloxy carbo NRUOKI group, and at least three pieces are alkyloxy carbonyloxy group or a hydroxyl group. It consists.

[0008] Hereafter, this invention is explained in detail. In this invention, it has alkali solubility in itself as alkalis soluble resin, And if an exposure part of this coating film serves as alkali solubility, it is eluted to an alkali developing solution and there is uniform resist film organization potency after exposing a coating film which consists of a constituent containing a compound expressed with this resin, the below-mentioned photo-oxide generating agent, and a structural formula (1) when negatives are developed, all may be used, but. Usually, novolak resin, polyacrylic acid, polyvinyl alcohol, polyvinyl phenol, or these derivatives are used. Alkalis soluble resin in which some alkali solubility grant groups are protected by a protective group also in this alkalis soluble resin, this protective group decomposes by operation of acid after exposure, and solubility over alkali increases is preferred. With an alkali solubility grant group, a phenolic hydroxyl group in alkalis soluble resin, It is a fatty alcohol nature hydroxyl group, an aliphatic-carboxylic-acid group, etc., and an alkyloxy carbonyl group of the total carbon numbers 2-7, such as i-propyloxy carbonyl group, a sec-butoxycarbonyl group, and a t-butoxycarbonyl group, etc. are mentioned with a protective group. It is polyvinyl phenol and its derivative especially preferably, and some phenolic hydroxyl groups are the polyvinyl phenol derivatives protected by a protective group especially.

[0009] As polyvinyl phenol and its derivative, Specifically o-hydroxystyrene, m-hydroxystyrene,



p-hydroxystyrene, 2-(o-hydroxyphenyl) propylene, 2-(m-hydroxyphenyl) propylene, Resin which the hydroxystyrene which may have substituents, such as an alkyl group of the carbon numbers 1-4, was independent, or polymerized two or more sorts under existence of a radical polymerization initiator or a cationic initiator on aromatic rings, such as 2-(p-hydroxyphenyl) propylene, or a vinyl group, Or resin which has the structure where some phenolic hydroxyl groups in this resin were protected by a protective group is used. In order to lower an absorbance of after-polymerization resin, what performed hydrogenation may be used. a molecular weight of alkalis soluble resin is a polystyrene reduced property (GPC measurement) -- 1,000-100,000 -- a thing of 1,500-50,000 is used preferably.

[0010] If a molecular weight of alkalis soluble resin is smaller than this range, sufficient coat as resist will not be obtained, if larger than this range, solubility over an alkali developing solution of an unexposed portion will become small, and a pattern of resist will not be obtained. When alkalis soluble resin is polyvinyl phenol or its derivative, 90% or less of a rate of a phenolic hydroxyl group protected by a protective group is desirable, and is desirable. [ especially 80% or less of ] As a protective group, an alkyloxy carbonyl group whose alkyl group is the 2nd class or the 3rd class alkyl of the carbon numbers 3-6 is preferred.

[0011] As a photo-oxide generating agent, by light used for exposure, if acid is generated, can use anything, but. Specifically, for example Tris (trichloromethyl)-s-triazine, Tris (tribromomethyl)-s-triazine, tris (dibromomethyl)-s-triazine, Halo alkyl group content s-triazine, such as 2,4-bis(tribromomethyl)-6-p-methoxyphenyl s-triazine. 1,2,3,4-tetrabromo butane, 1,1,2,2-tetrabromoethane, Halogenation paraffin hydrocarbon, such as carbon tetrabromide and iodoform. Halogenation cycloparaffin system hydrocarbon, such as hexabromocyclohexane, hexachlorocyclohexane, and a hexabromocyclododecane, Halo alkyl group content benzene derivatives, such as bis(trichloromethyl)benzene and bis(tribromomethyl)benzene, Containing halogen sulfolane compounds, such as halo alkyl group content sulfone compounds, such as tribromomethyl phenylsulfone and a trichloromethyl phenylsulfone, and 2,3-dibromosulfolane, Halo alkyl group content isocyanurate, such as tris (2, 3-dibromopropyl) isocyanurate. Triphenylsulfonium chloride, triphenyl sulfonium methanesulfonate, Triphenylsulfonium trifluoromethylsulfonate, triphenylsulfonium p-toluene sulfonate, Triphenylsulfonium tetrafluoroborate, triphenylsulfonium hexafluoroarsenate, Sulfonium salt, such as triphenylsulphonium hexafluorophosphonate, Diphenyliodonium trifluoromethylsulfonate, diphenyliodonium p-toluene sulfonate, Diphenyliodonium tetrafluoroborate, diphenyliodonium hexafluoroarsenate, Iodonium salt, such as diphenyliodonium hexafluorophosphonate, P-toluenesulfonic-acid methyl, p-toluenesulfonic-acid ethyl, p-toluenesulfonic-acid butyl, P-toluenesulfonic-acid phenyl, 1,2,3-Tori (p-tosyl) benzene, p-toluenesulfonic-acid benzoin ester, methyl methanesulfonate, ethyl methanesulfonate, Butyl methanesulfonate, 1,2,3-Tori (methanesulfonyl) benzene, Phenyl methanesulfonate, methanesulfonic acid benzoin ester, Trifluoro methyl methanesulfonate, trifluoro ethyl methanesulfonate, Butyl trifluoromethanesulfonate, 1,2,3-Tori (trifluoromethane sulfonyl) benzene, Phenyl trifluoromethanesulfonate, trifluoromethanesulfonic acid benzoin ester, Disulfon, such as which sulfonic ester and diphenyldisulfon. Sulfone hydrazide, such as o-nitrobenzyl ester, such as sulfone diazido, such as JI (phenyl slufonyl) diazomethane, and o-nitrobenzyl p-toluene sulfonate, and N,N'-JI (phenyl slufonyl) hydrazide, is mentioned.

[0012] Although it has the feature that a positive type photosensitive composition of this invention contains a compound expressed with said structural formula (1) with said alkalis soluble resin and a photo-oxide

generating agent, a compound of a structural formula (1) has a function which decomposes by operation of acid and increases solubility over alkali of this constituent. Although a compound in particular expressed with a structural formula (1) is not limited, an alkyl group usually expressed with  $X_1 - X_{15}$   $C_1 - C_6$  alkyl group, Alkyl groups which an alkyl group expressed with  $Z_1 - Z_6$  expresses  $C_1 - C_4$  alkyl group, and constitute alkyloxy carbonyloxy group are usually  $C_1 - C_6$  alkyl group. Especially in this structural formula (1), at least one of  $X_1 - X_5$  is alkyloxy carbonyloxy group or a hydroxyl group, And at least one of  $X_6 - X_{10}$  is alkyloxy carbonyloxy group or a hydroxyl group, And it is preferred that at least one of  $X_{11} - X_{15}$  is alkyloxy carbonyloxy group or a hydroxyl group, and at least one of  $X_1 - X_{15}$  is alkyloxy carbonyloxy group.

[0013] It is preferred that at least one of  $Y_1 - Y_3$  is alkyloxy carbonyloxy group, these requirements are satisfied further and it is preferred that at least two pieces,  $Y_1 - Y_3$ , are alkyloxy carbonyloxy group or a hydroxyl group. In this structural formula (1), the total number of alkyloxy carbonyloxy group and a hydroxyl group is three or more pieces [ ten or less ] especially, And it is preferred that a rate ( $m/(m+n)$ ) that the number  $m$  of alkyloxy carbonyloxy group occupies to the sum total of the number  $m$  of alkyloxy carbonyloxy group and the number  $n$  of a hydroxyl group is 0.2 or more, and also it is preferred that it is 0.4 or more.

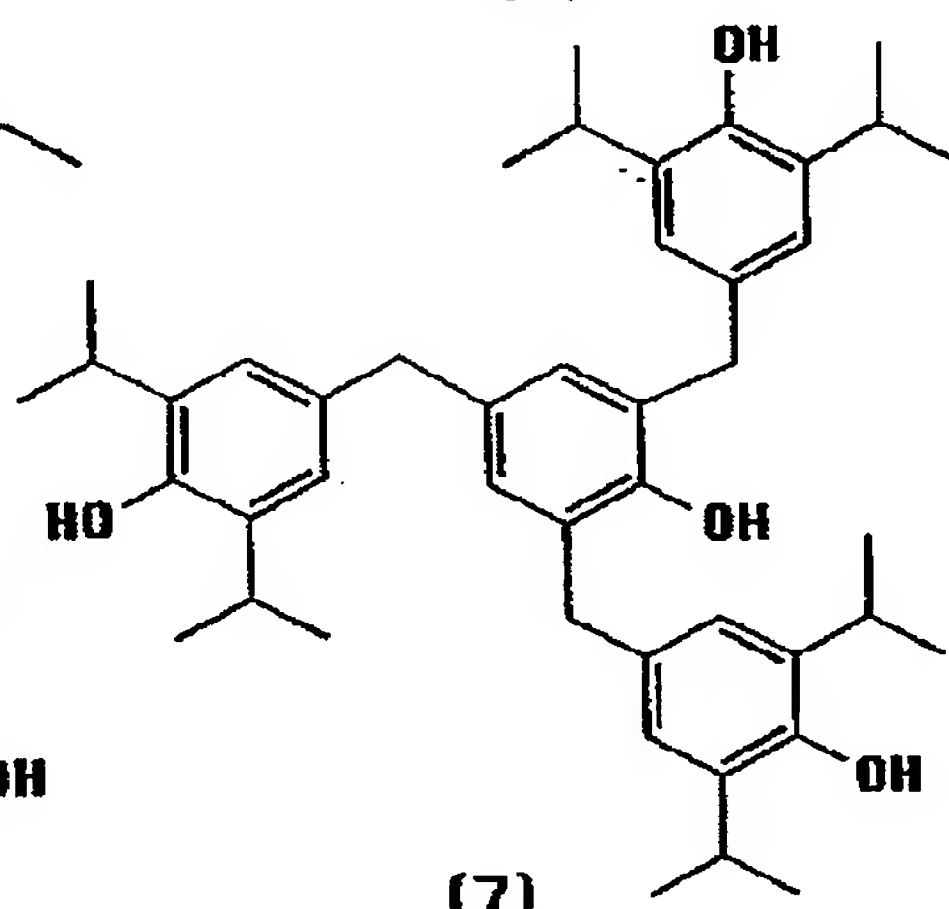
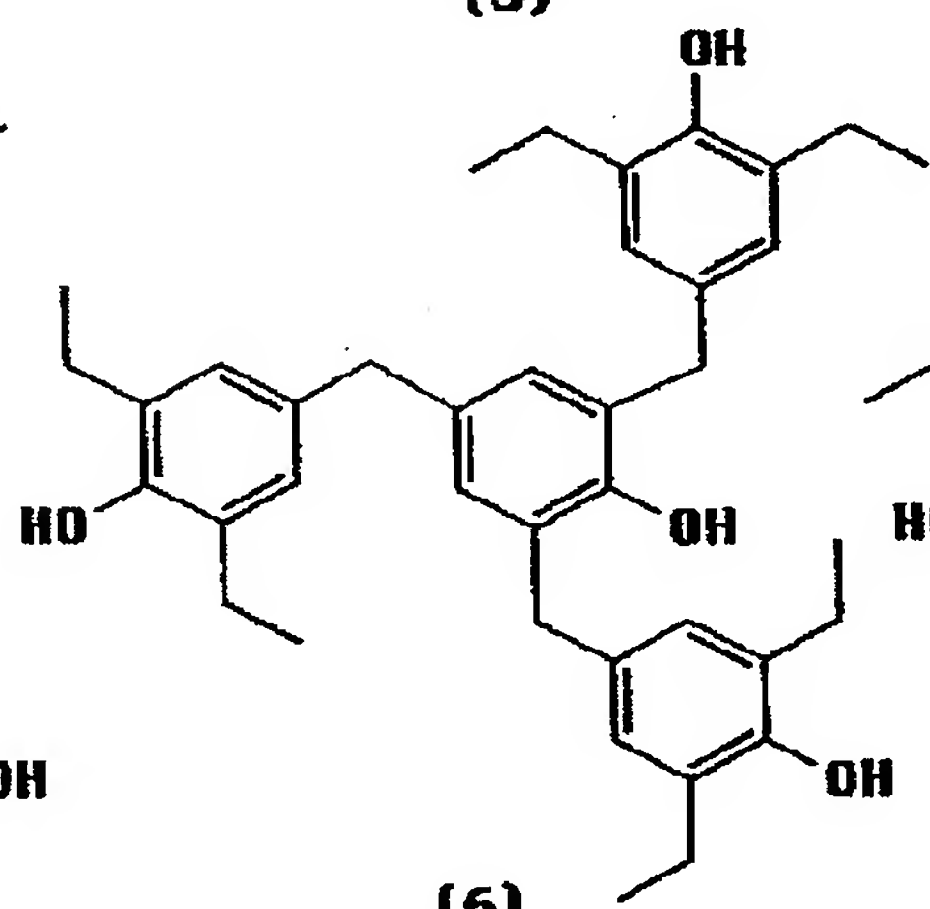
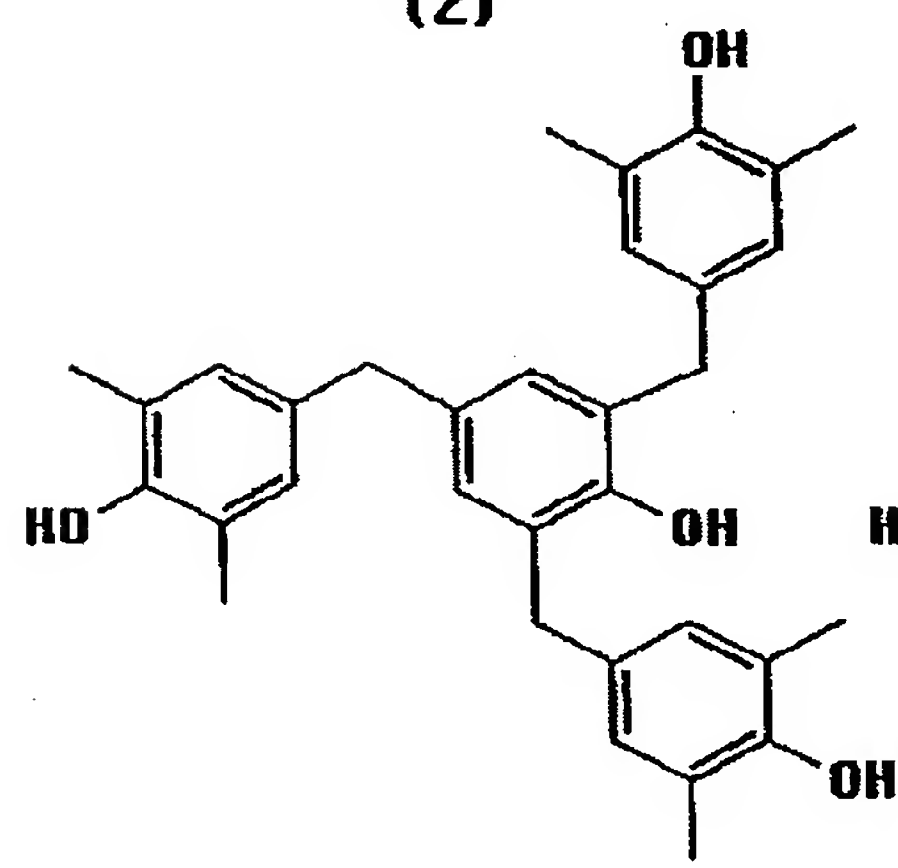
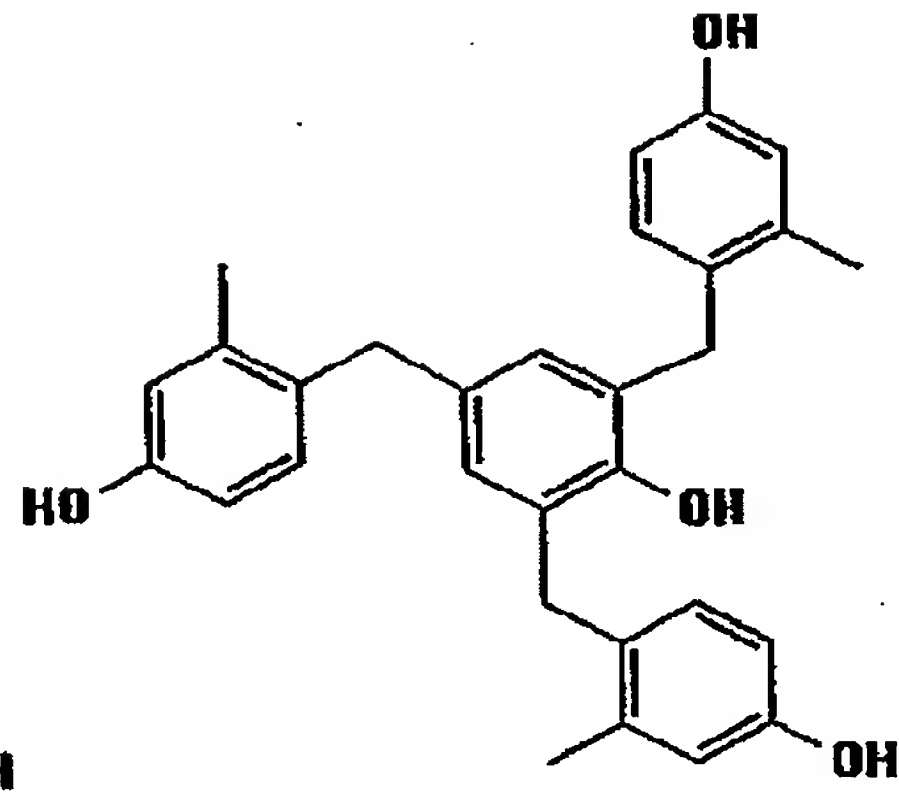
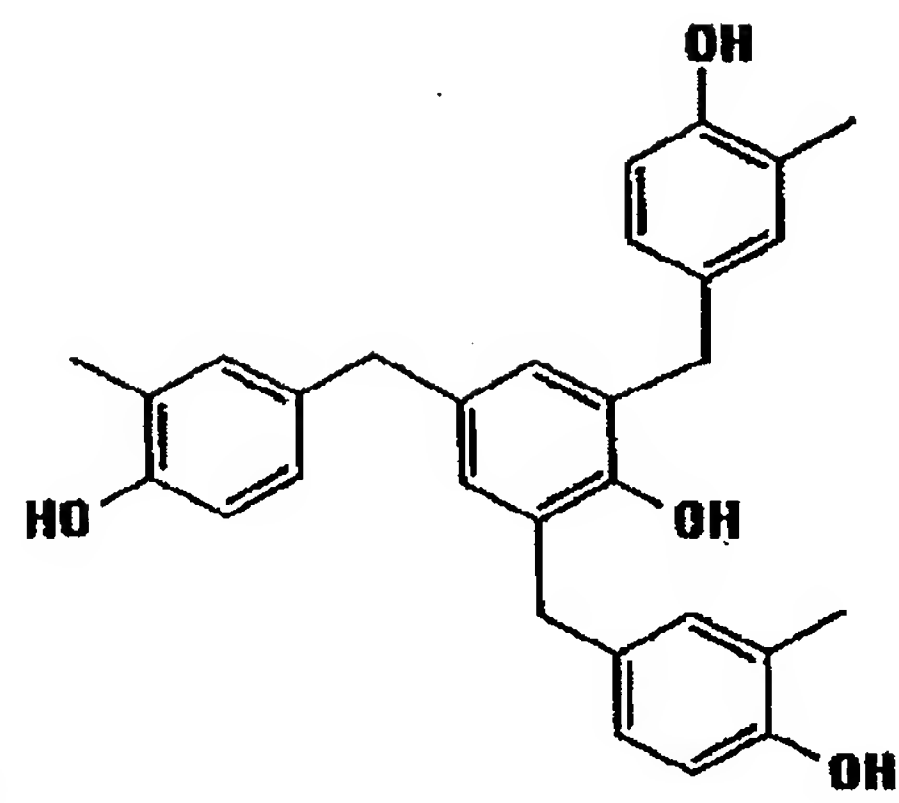
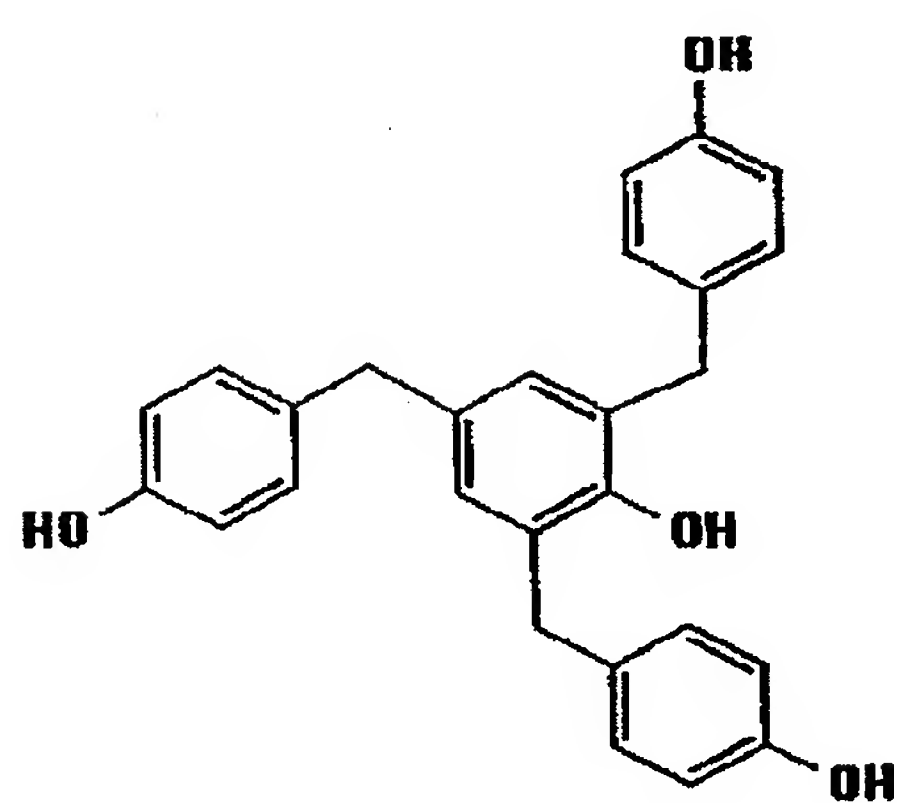
[0014] When there is few alkyloxy carbonyloxy group in a compound expressed with this structural formula (1) or there are many hydroxyl groups in a compound expressed with this structural formula (1), it is in a tendency for a remaining rate of membrane of an unexposed part of a resist film to fall, and for definition to fall. When there is little total number of alkyloxy carbonyloxy group of a compound and a hydroxyl group expressed with this structural formula (1), it is in a tendency for a dissolution rate of a resist film of an exposed part to fall, for a dissolution rate difference with an unexposed portion to become insufficient, and for definition to fall.

[0015] As an alkyl group of alkyloxy carbonyloxy group, Although a with an or more 1 carbon numbers [ , such as a methyl group, an ethyl group, n-propyl group an iso-propyl group, n-butyl group, a sec-butyl group, a tert-butyl group, n-pentyl group, a neo-pentyl group and n-hexyl group, / or less 6 ] alkyl group is mentioned, Especially, the 2nd class or the 3rd class alkyl group with an or more 3 carbon number [ or less 6 ] is preferred.  $Z_1 - Z_6$  have a hydrogen atom or a preferred methyl group.

[0016] The compound expressed with this structural formula (1) can obtain it by the ability to carbonic-ester-ize all or some of corresponding hydroxyl groups of a phenolic compound. Specifically as a compound of this structural formula (1), a compound of structure which carbonic-ester-ized all or some of hydroxyl groups of a compound of illustration is listed, for example to the following.

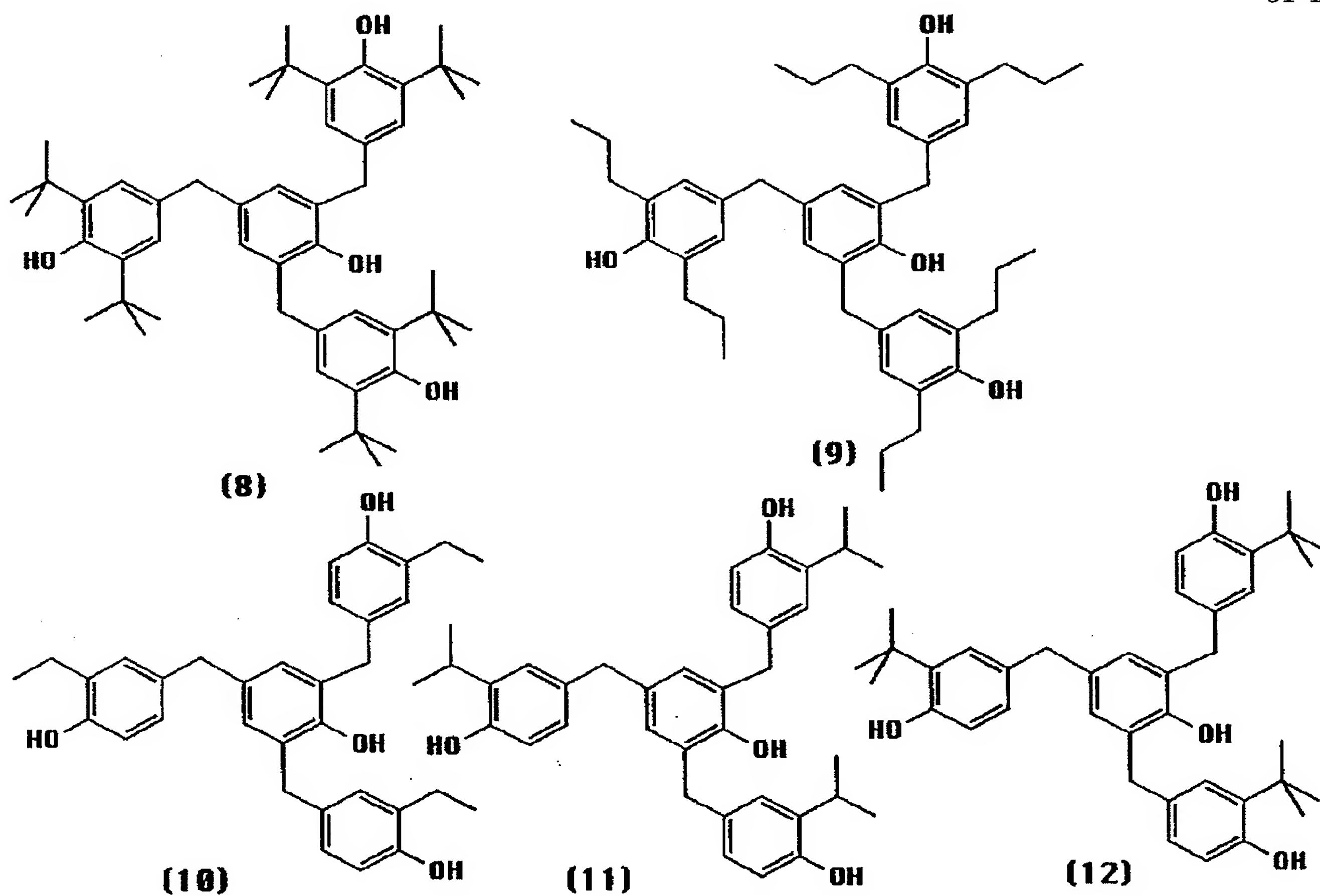
[0017]

[Formula 3]



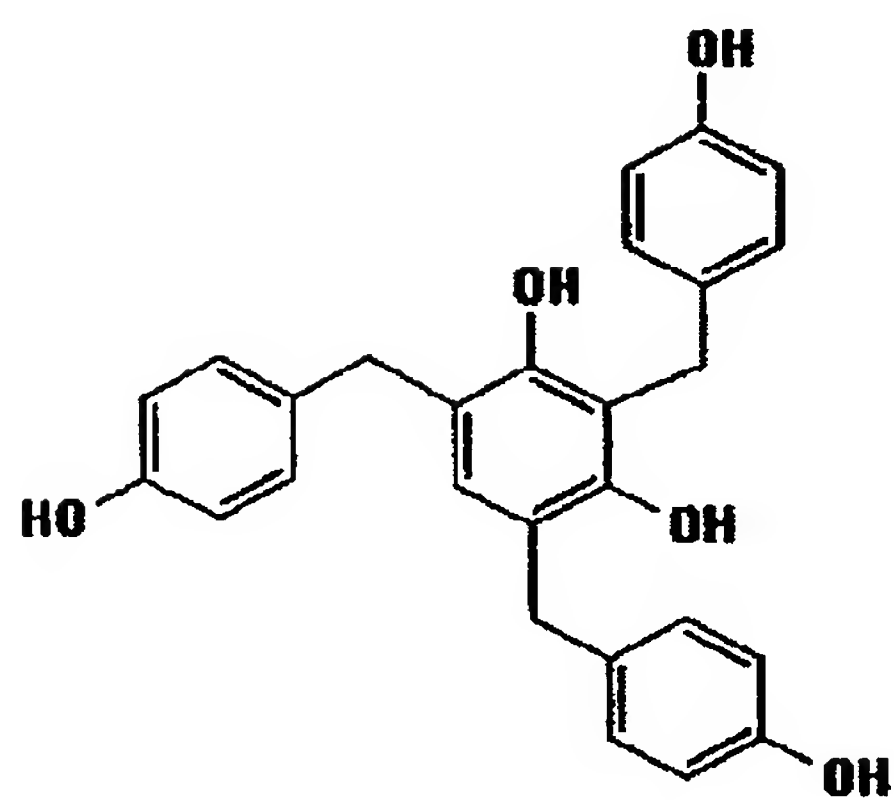
[0018]

[Formula 4]

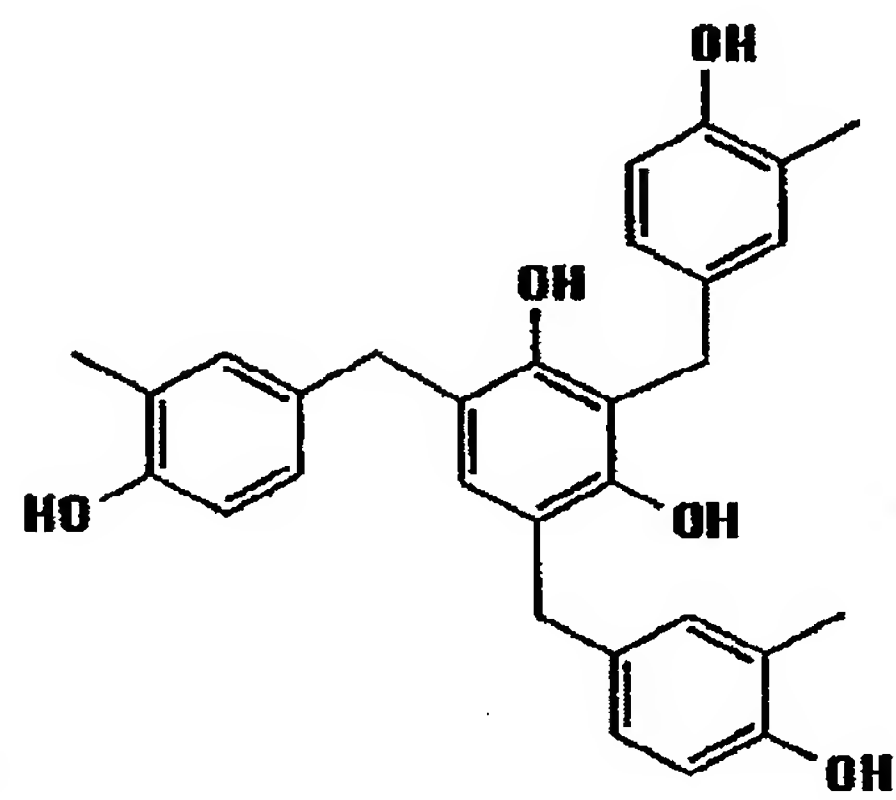


[0019]

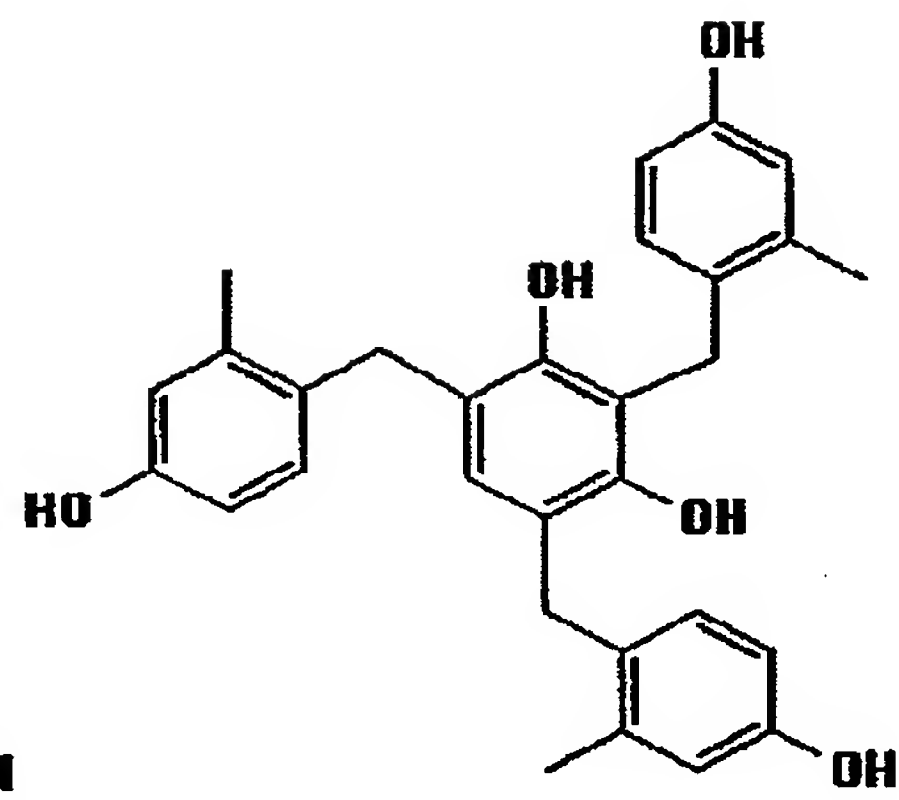
[Formula 5]



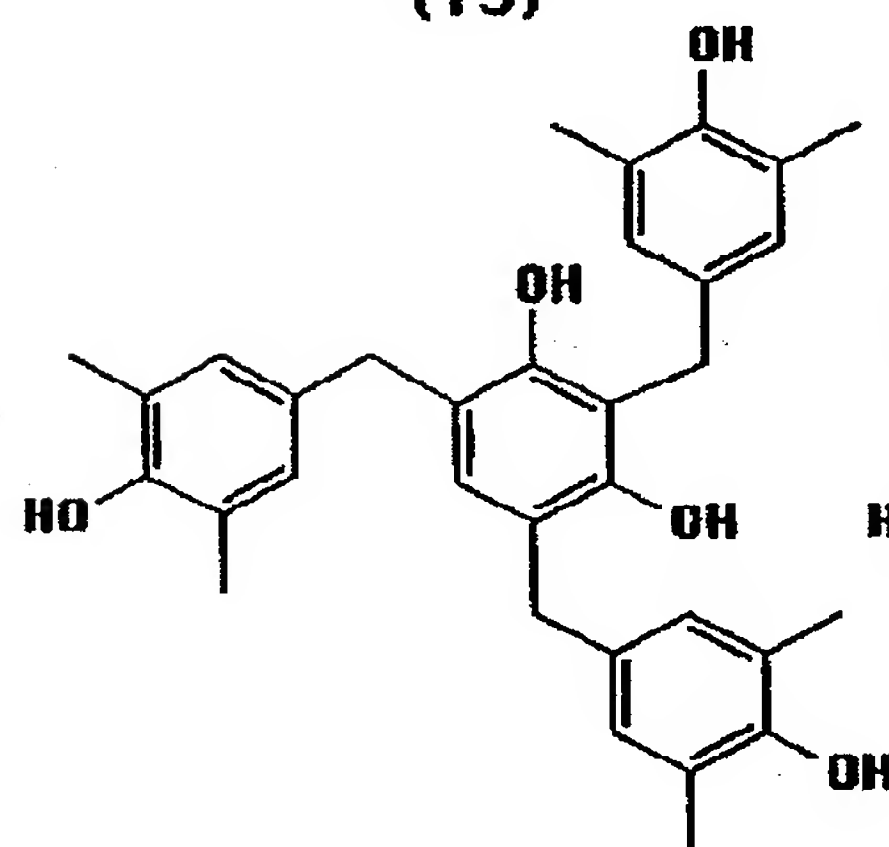
(13)



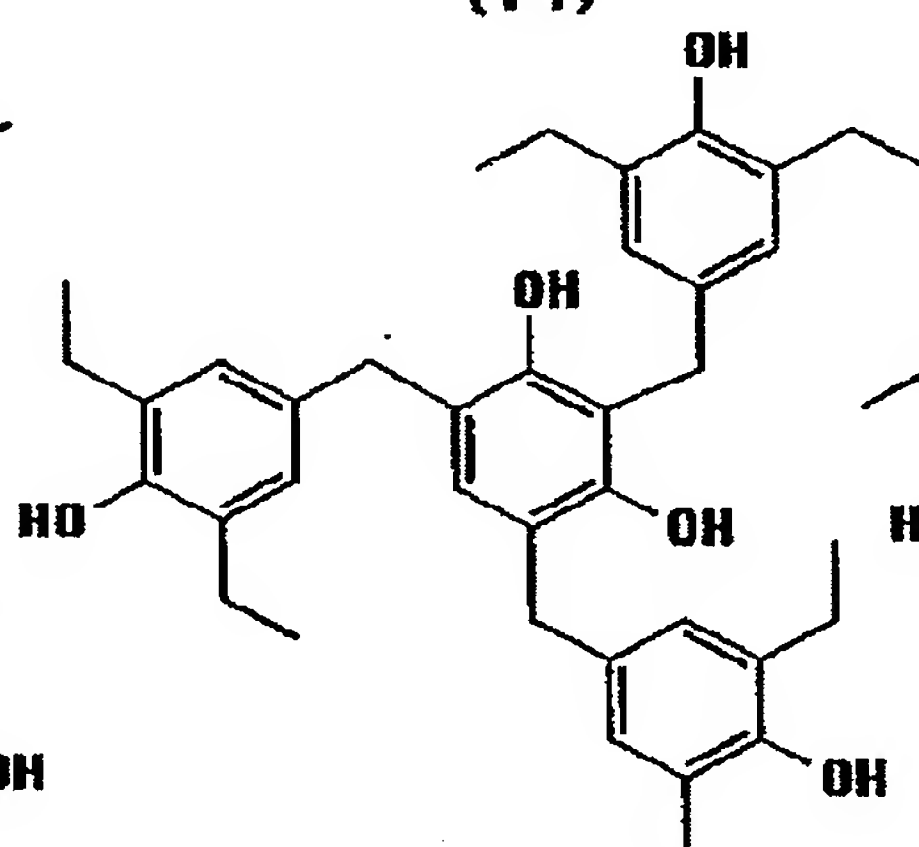
(14)



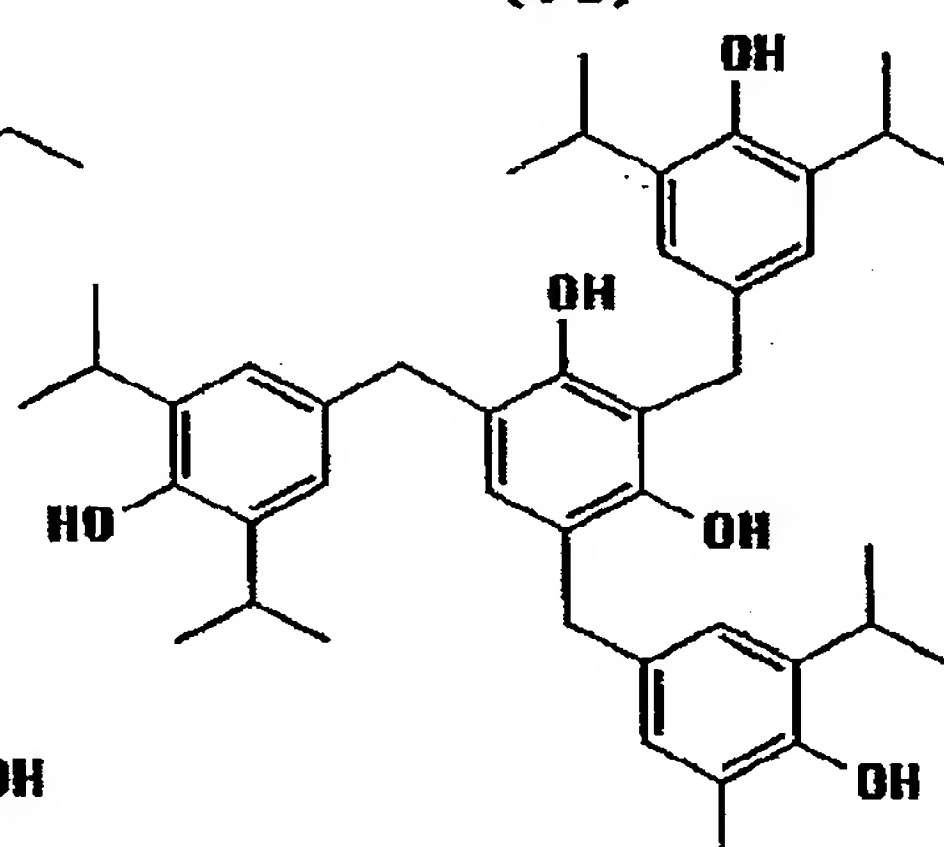
(15)



(16)



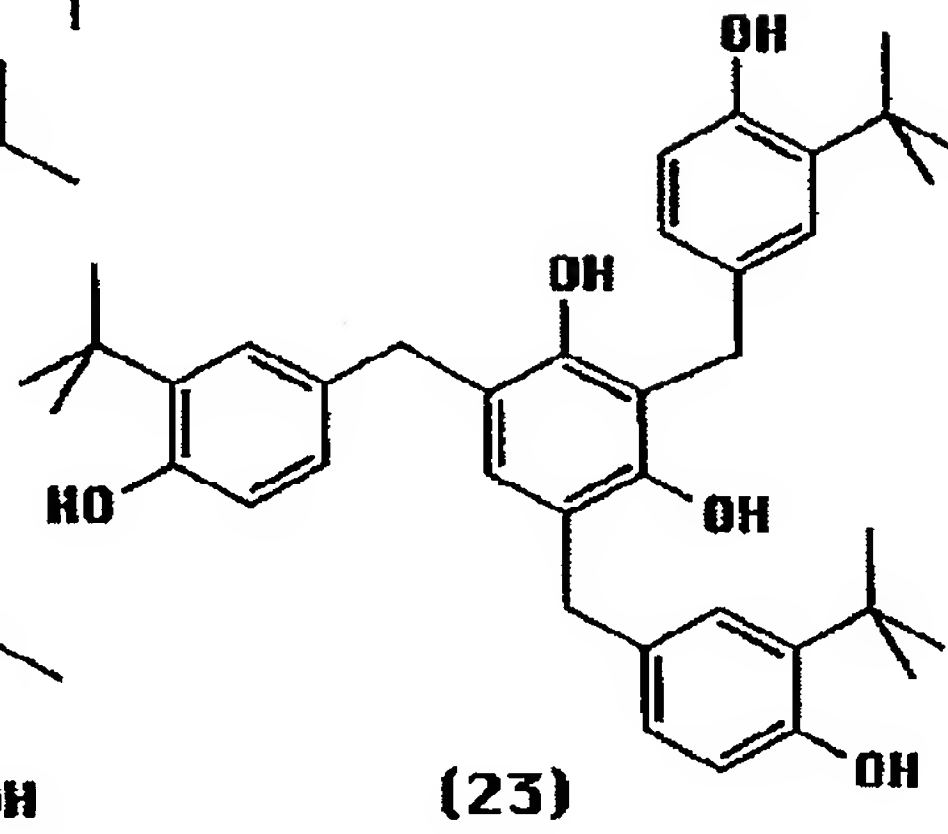
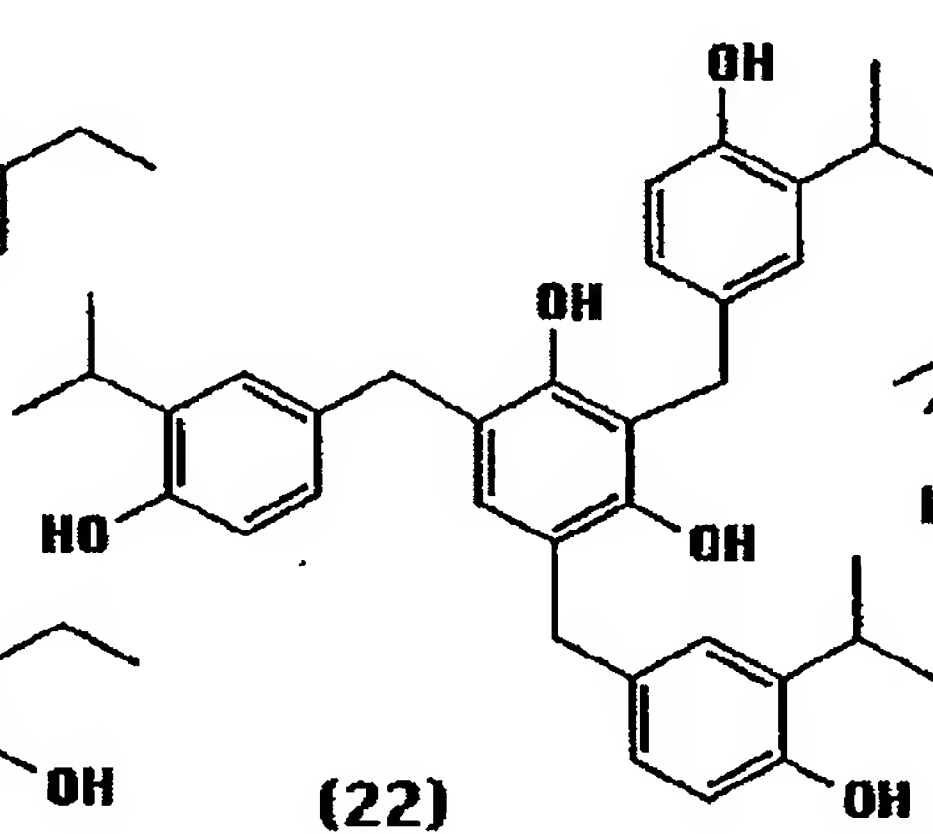
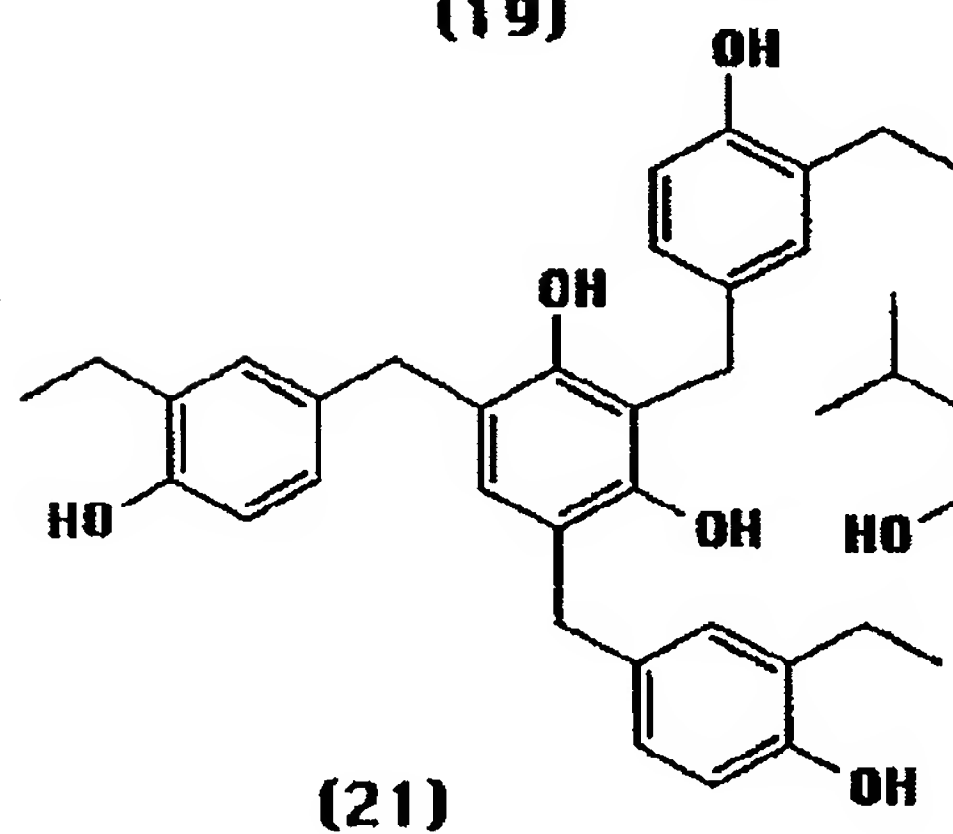
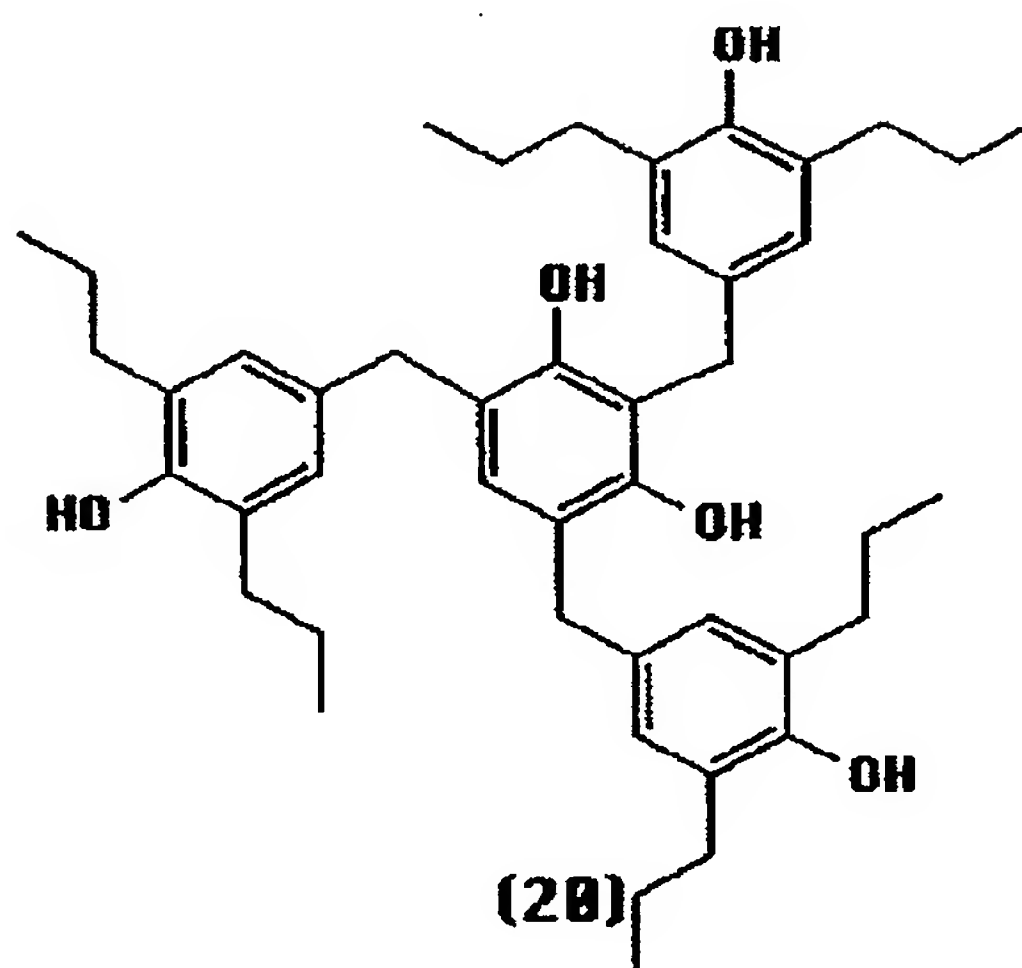
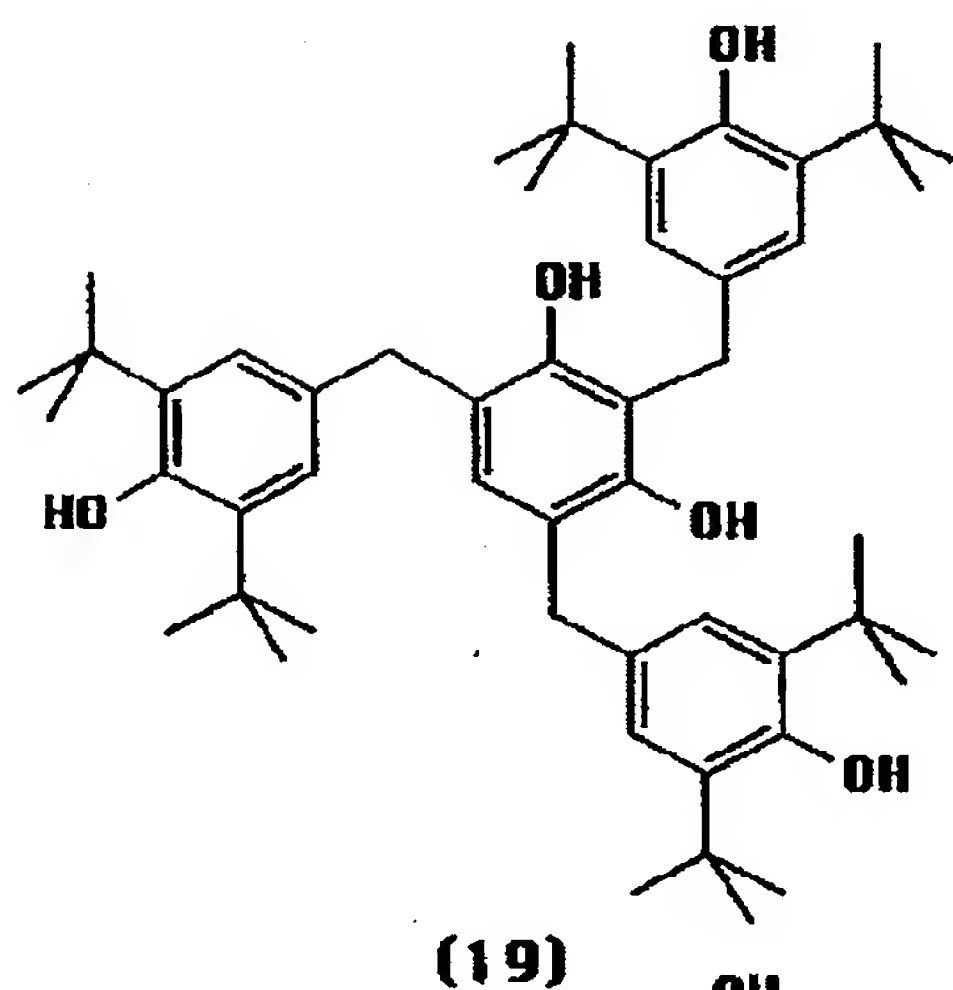
(17)



(18)

[0020]

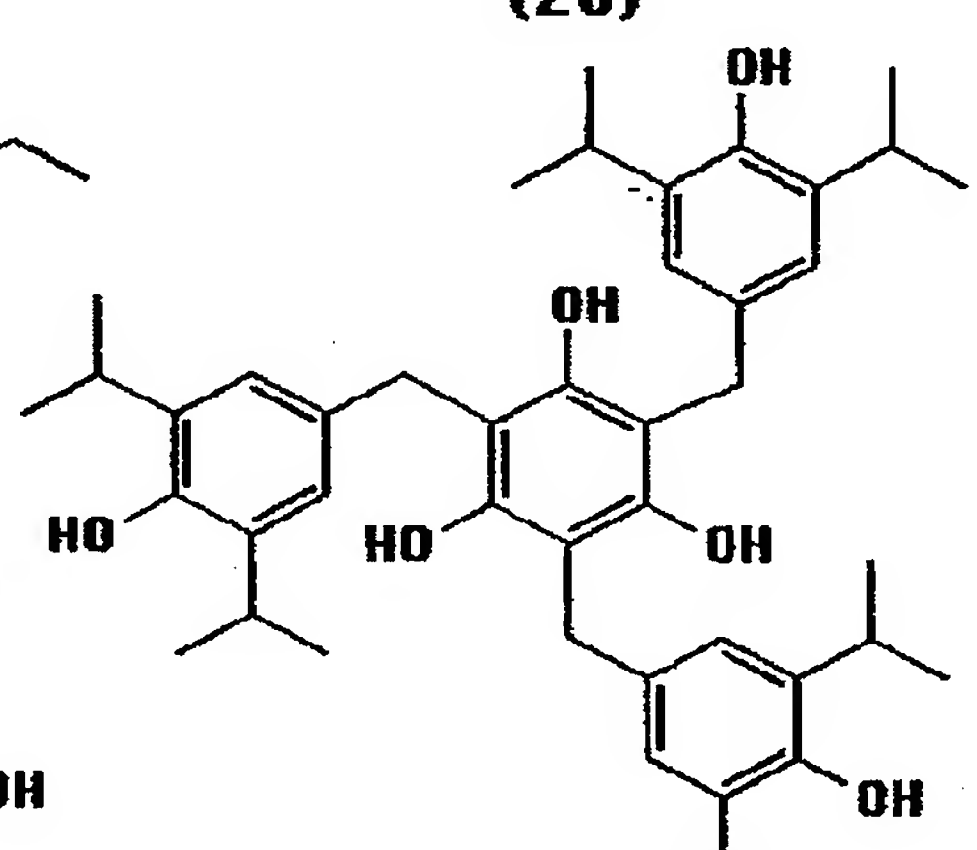
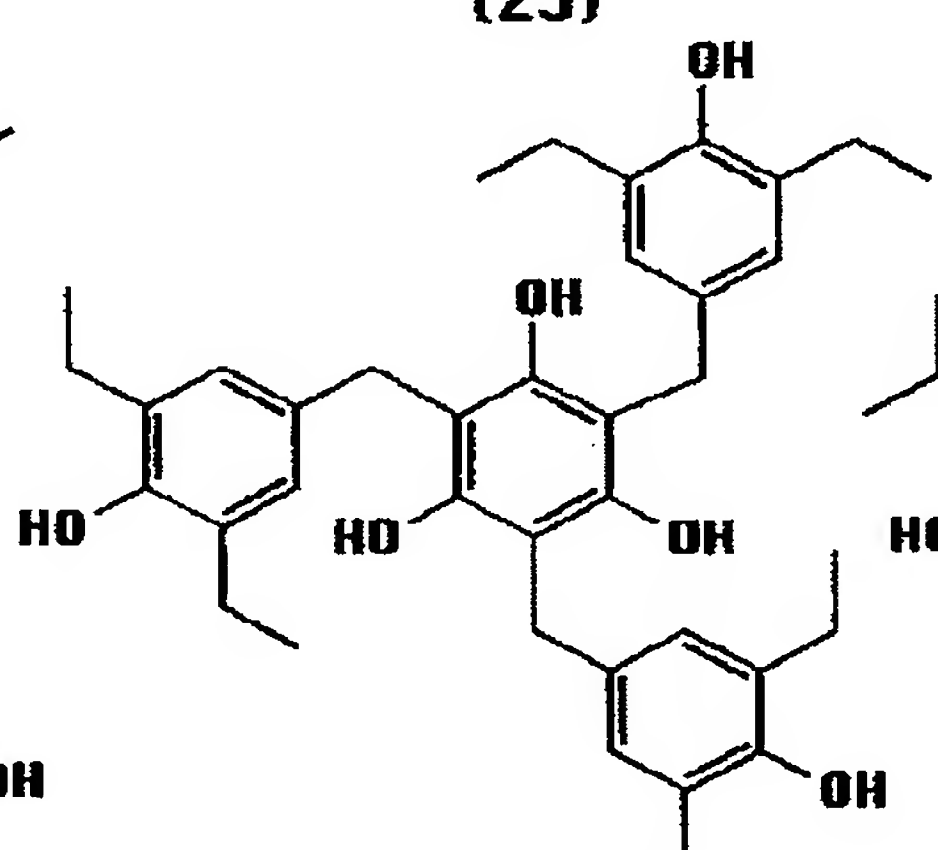
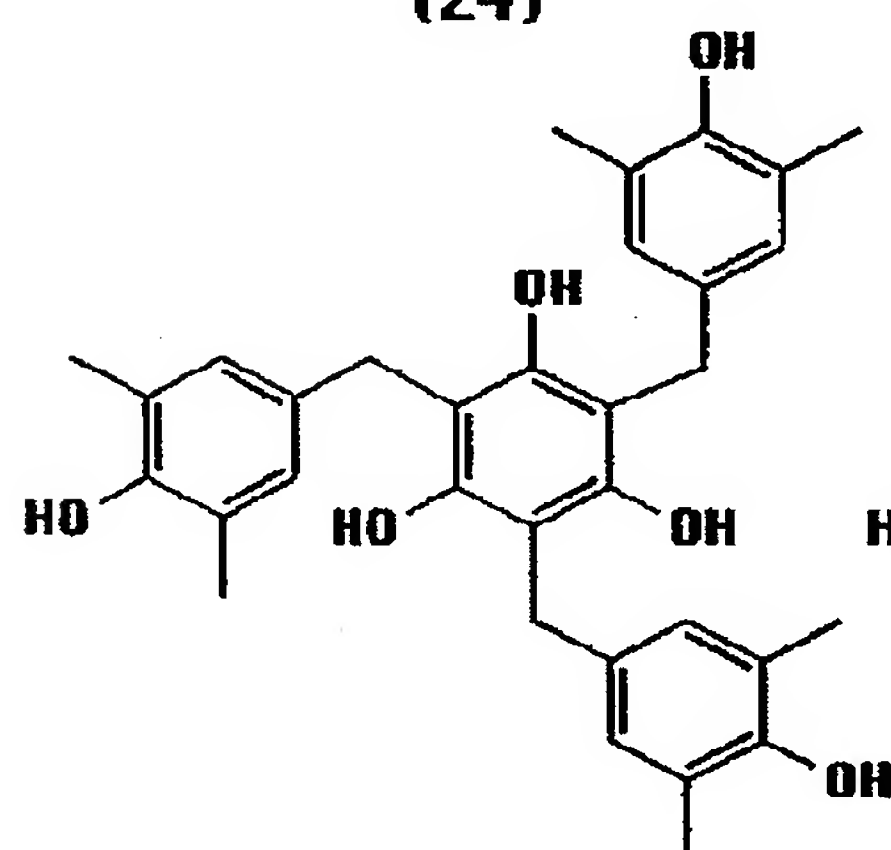
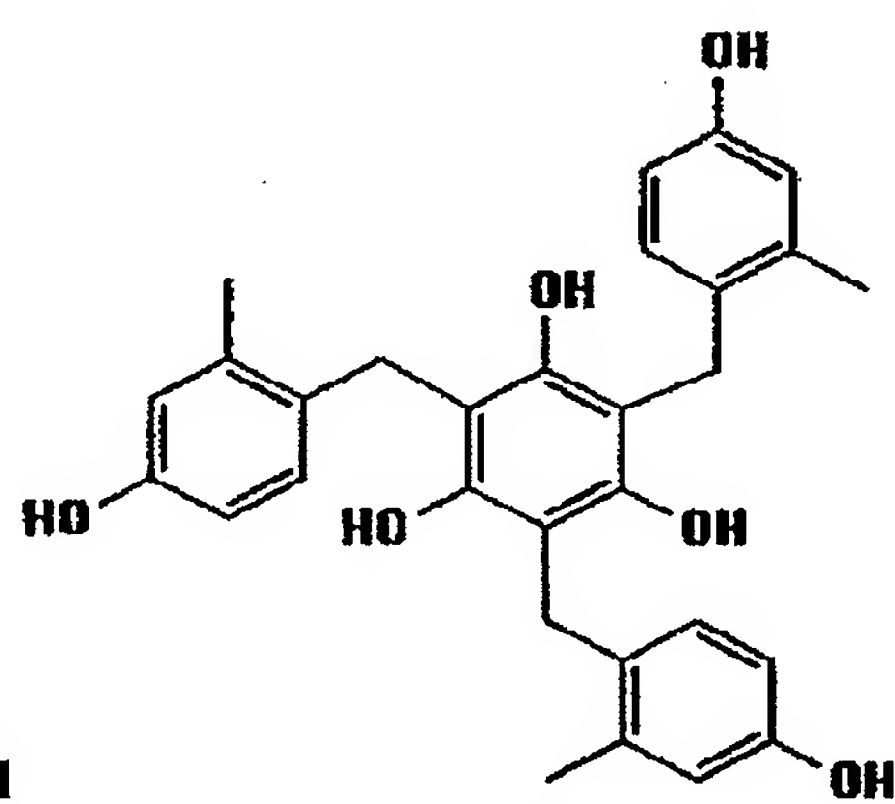
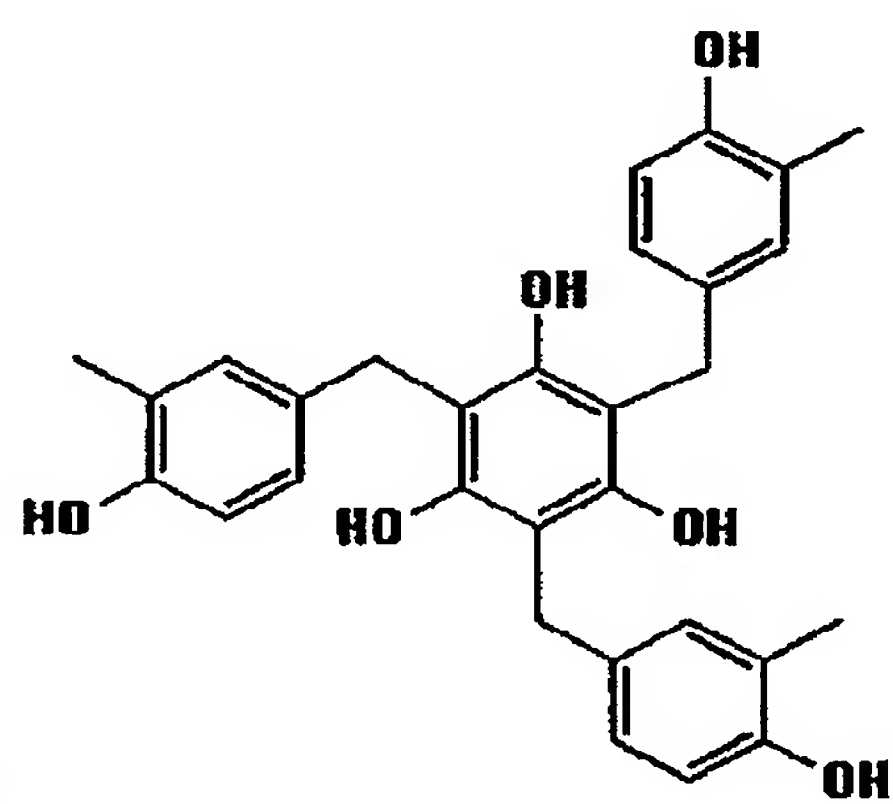
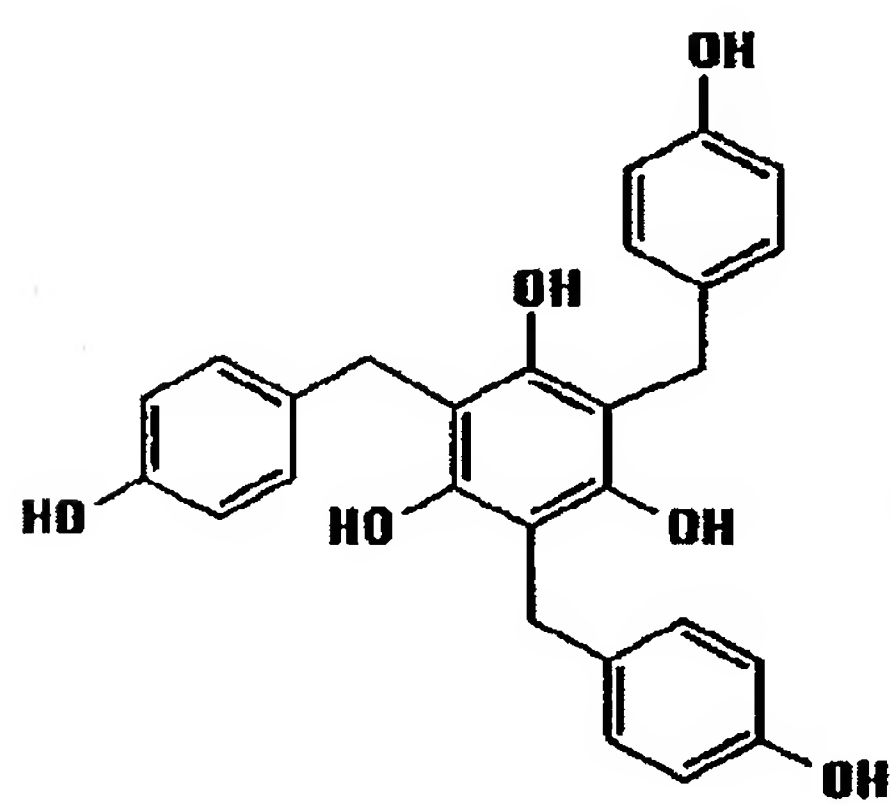
[Formula 6]



[0021]

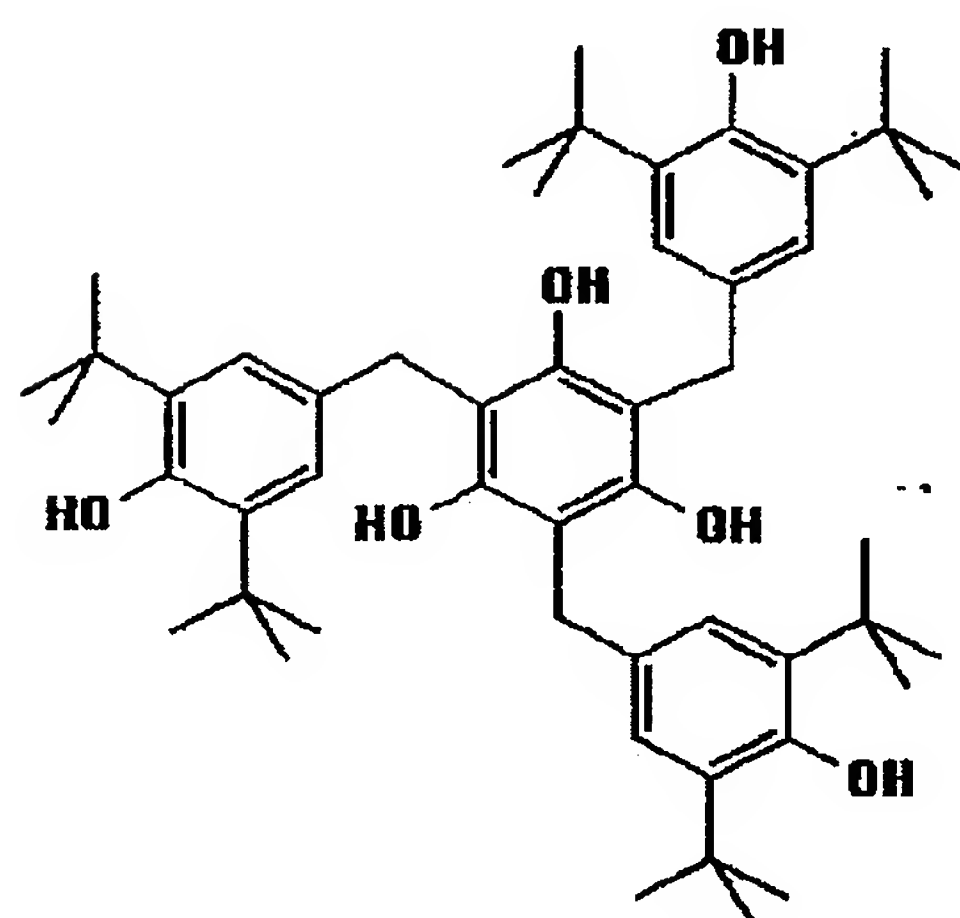
[Formula 7]



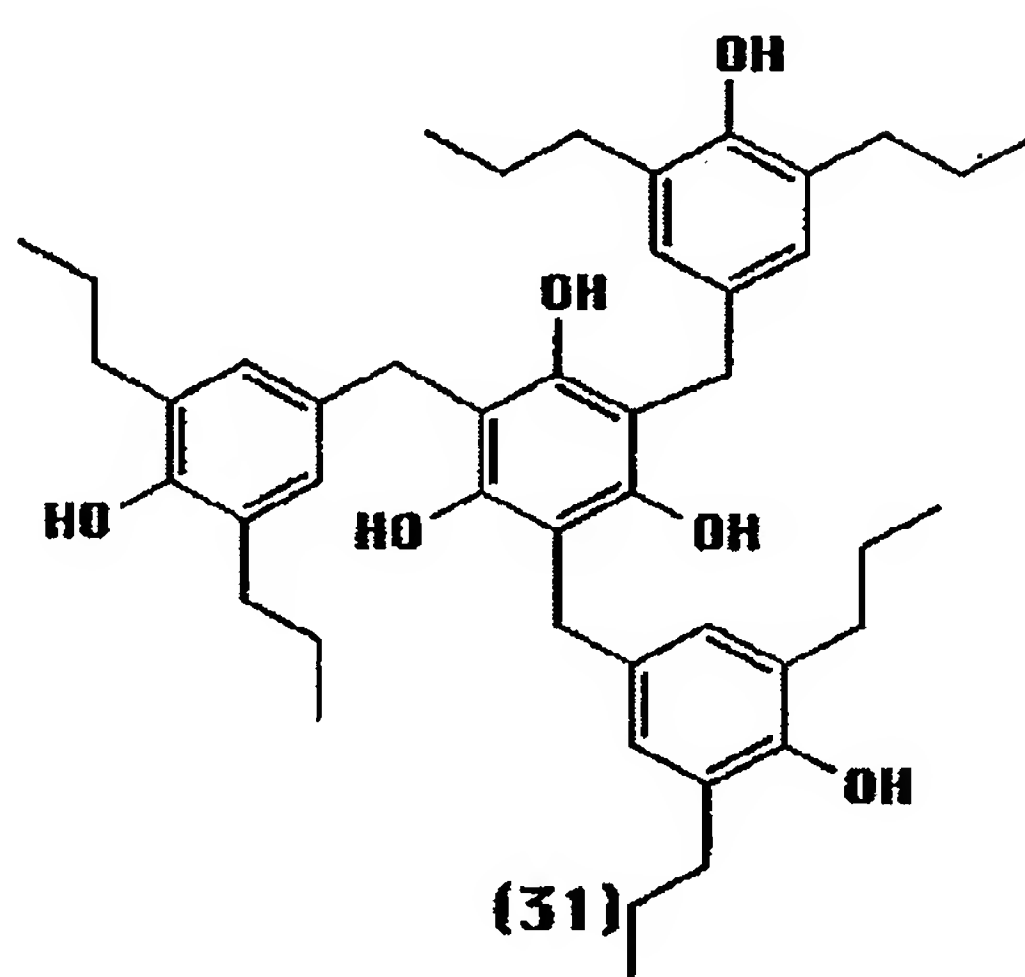


[0022]

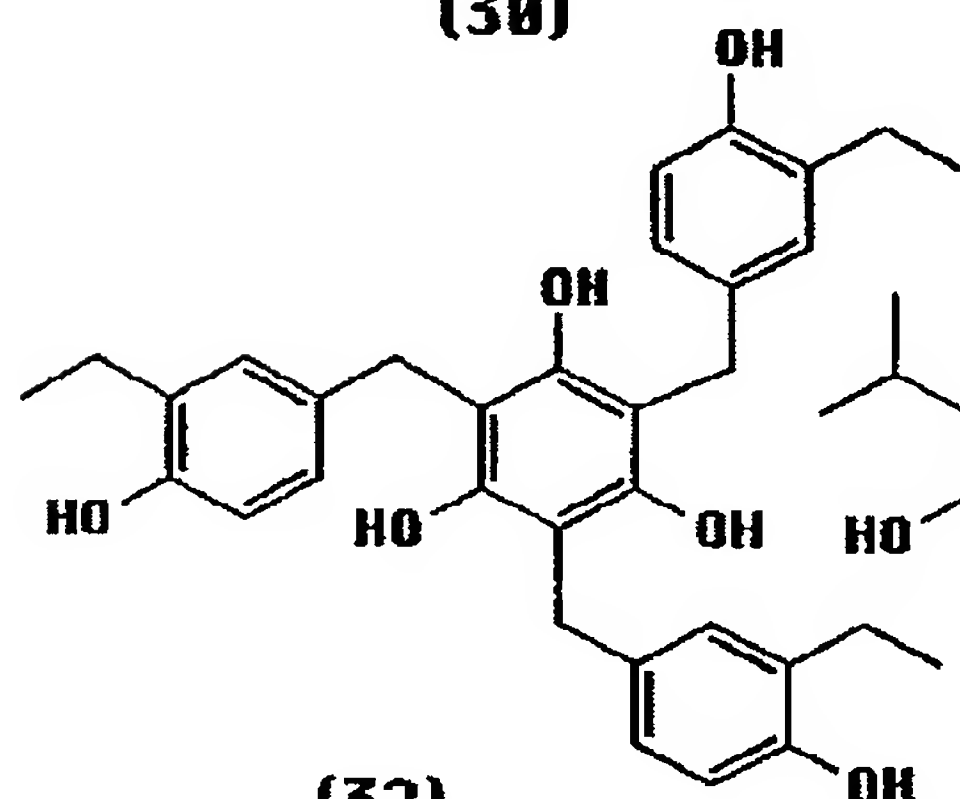
[Formula 8]



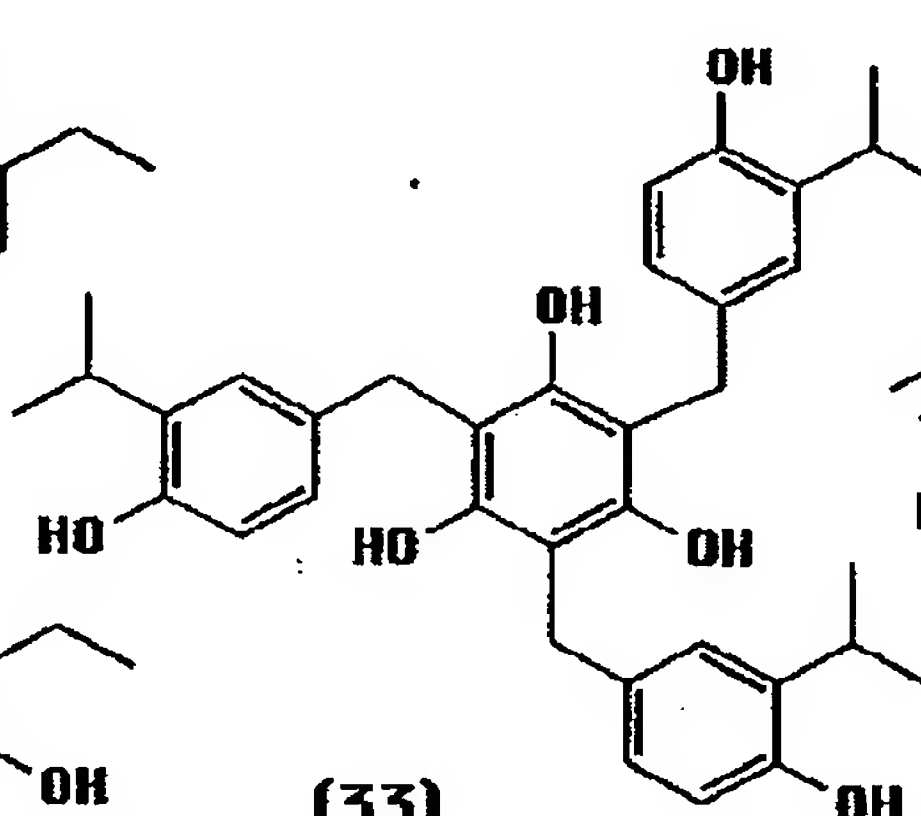
(30)



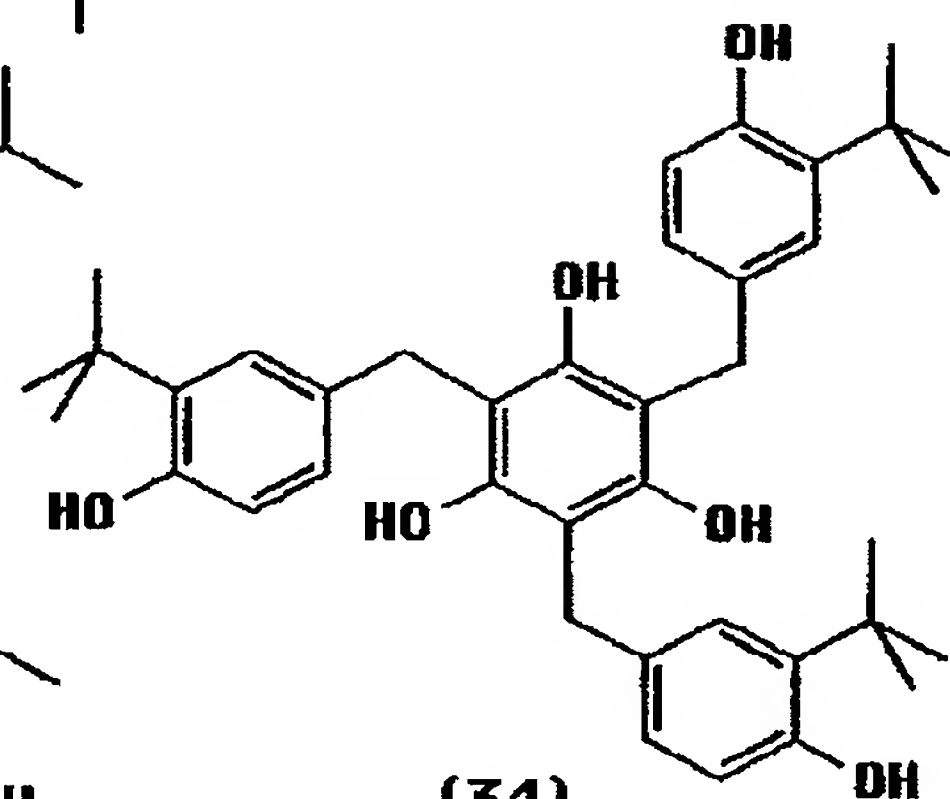
(31)



(32)



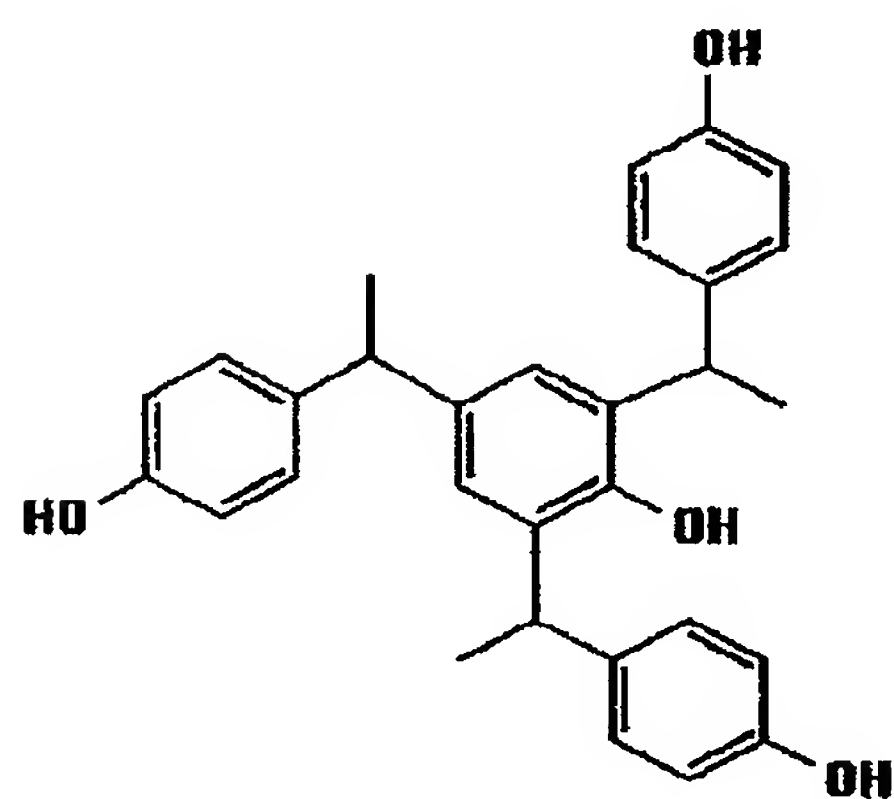
(33)



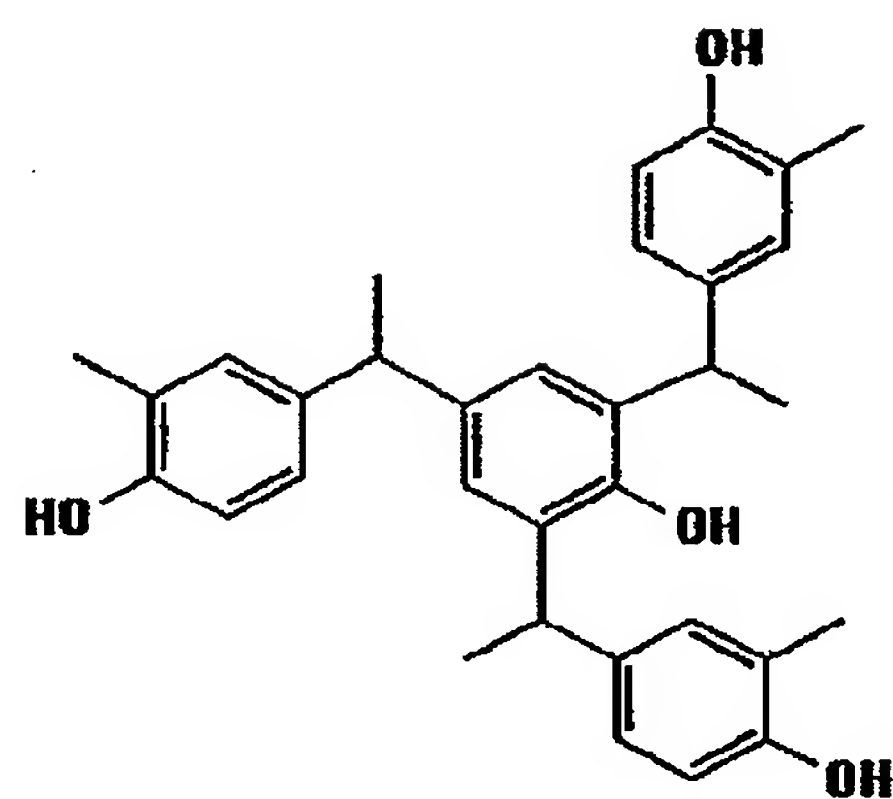
(34)

[0023]

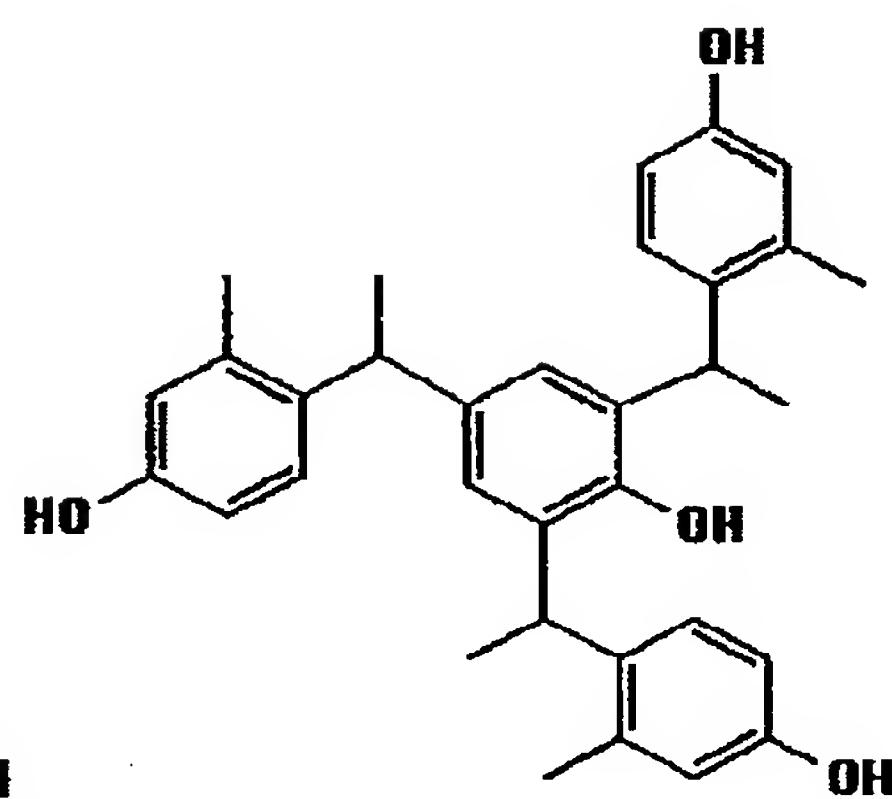
[Formula 9]



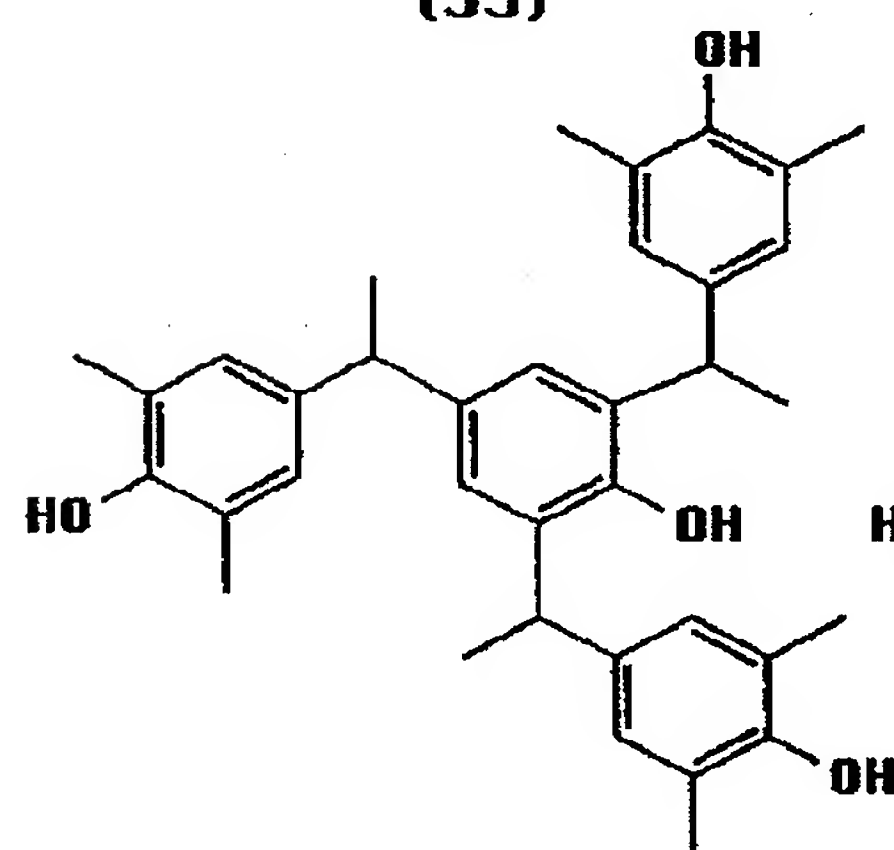
(35)



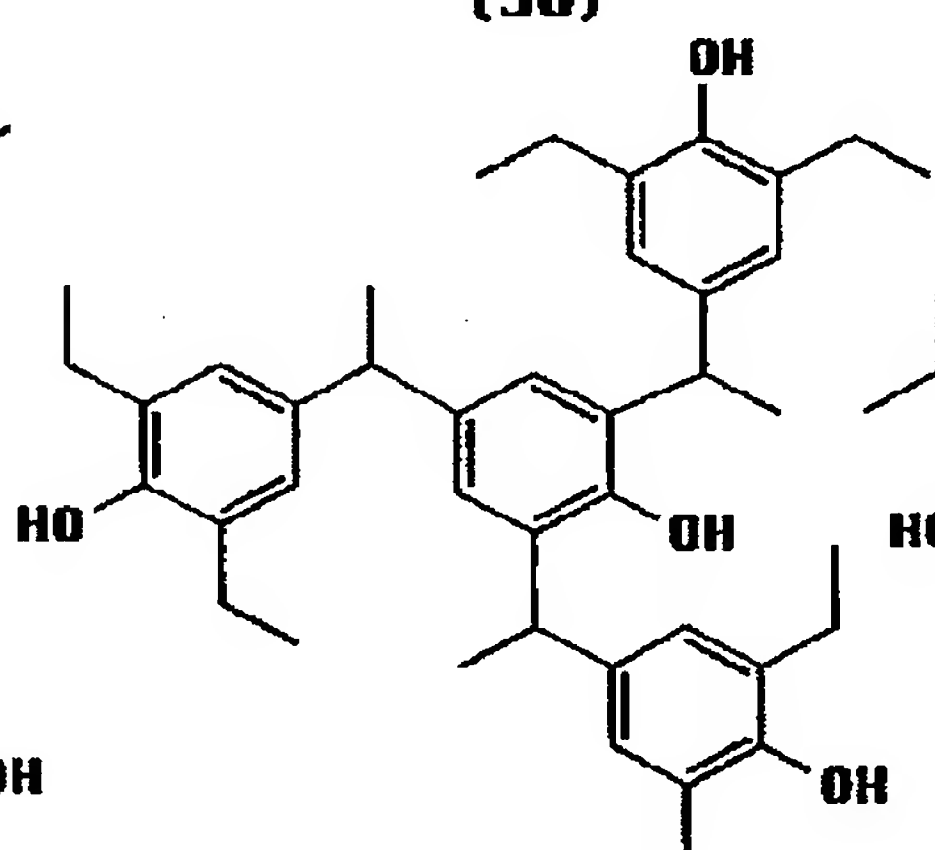
(36)



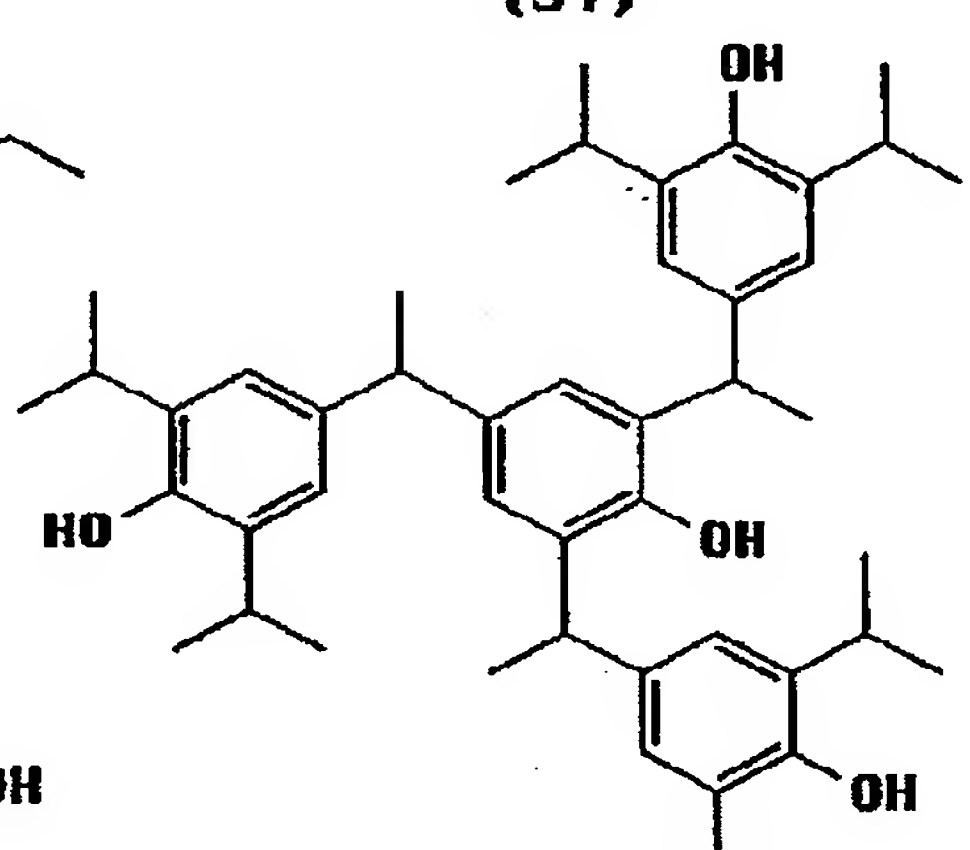
(37)



(38)



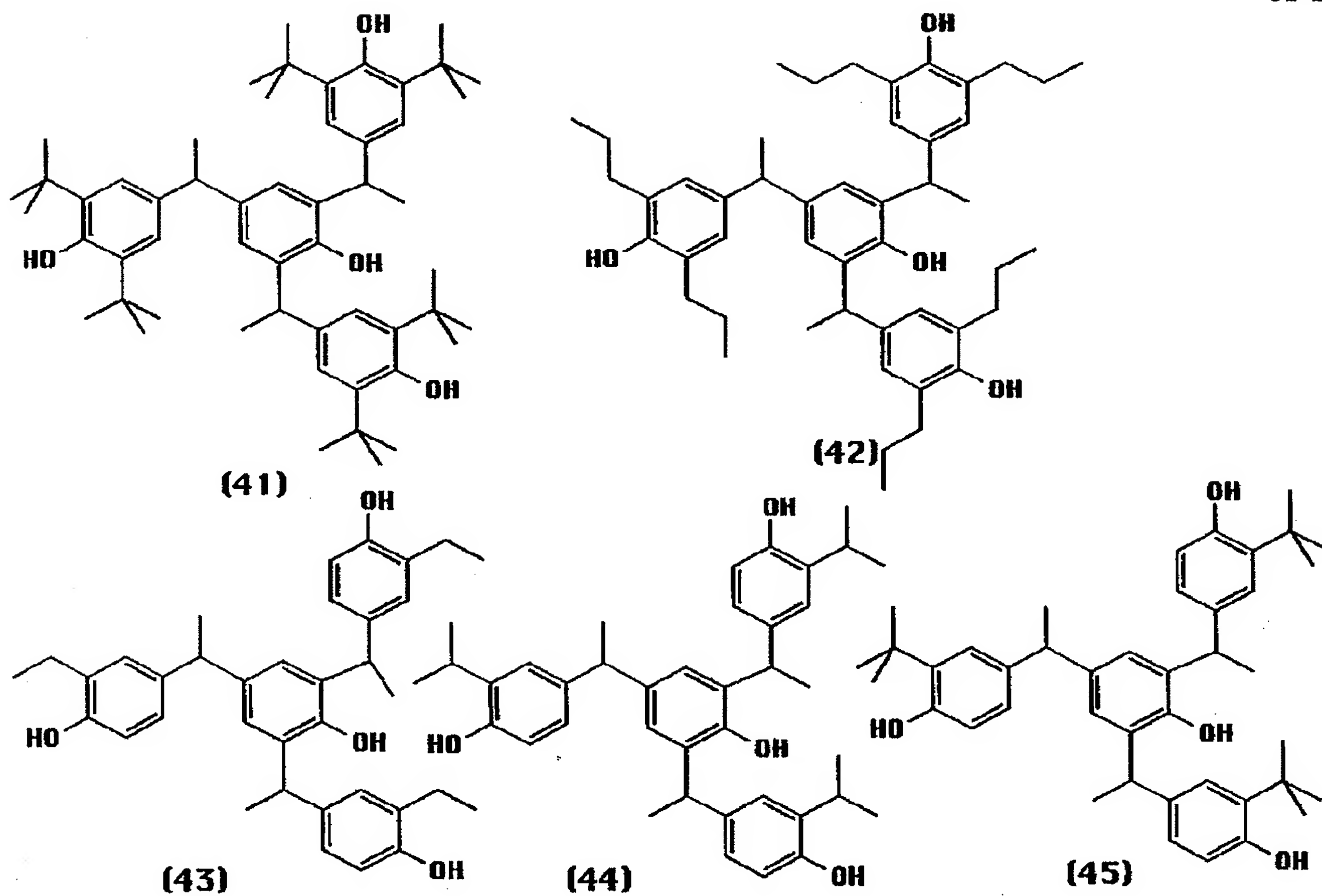
(39)



(40)

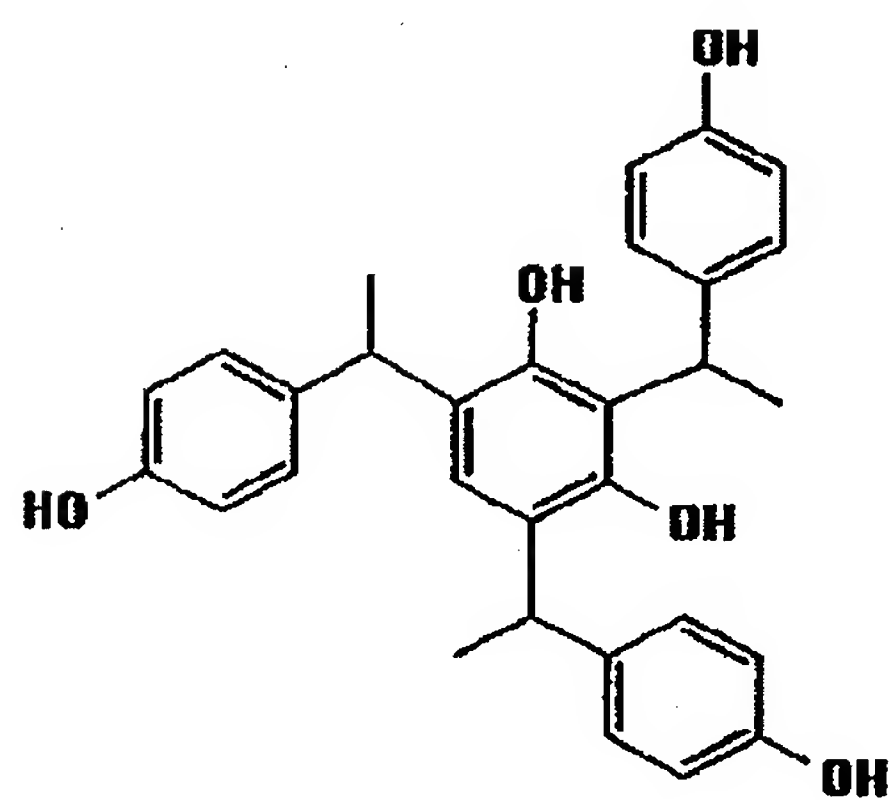
[0024]

[Formula 10]

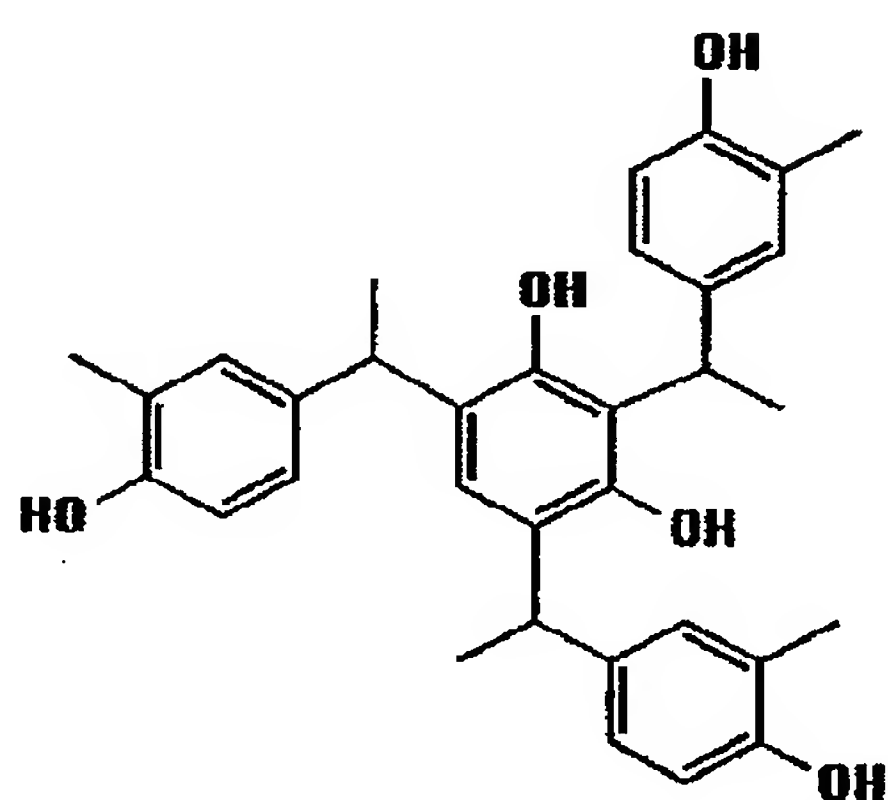


[0025]

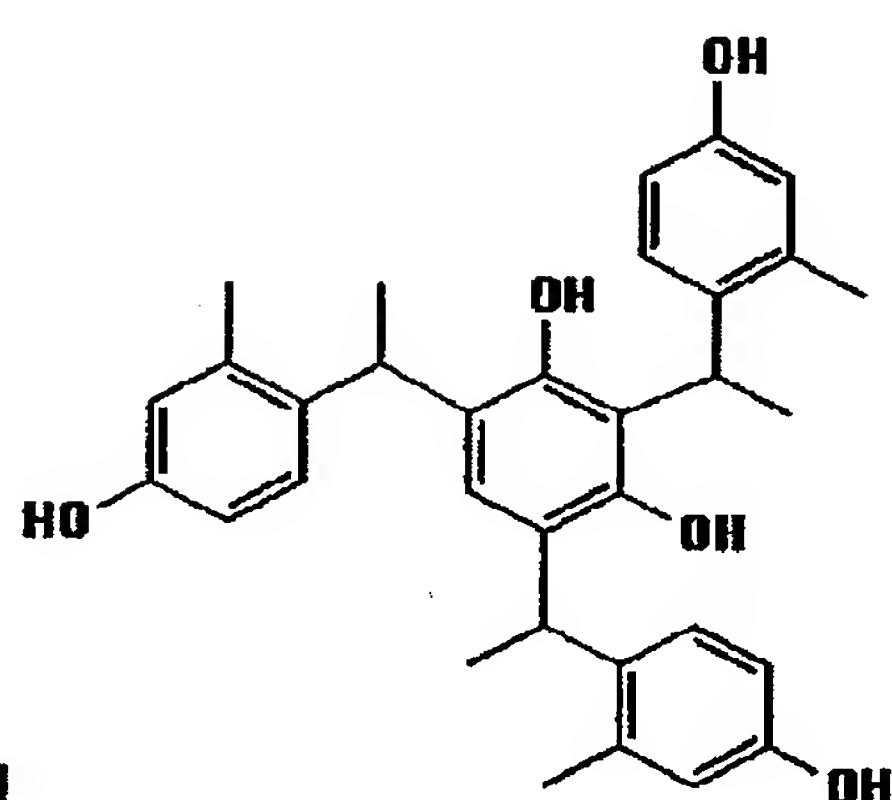
[Formula 11]



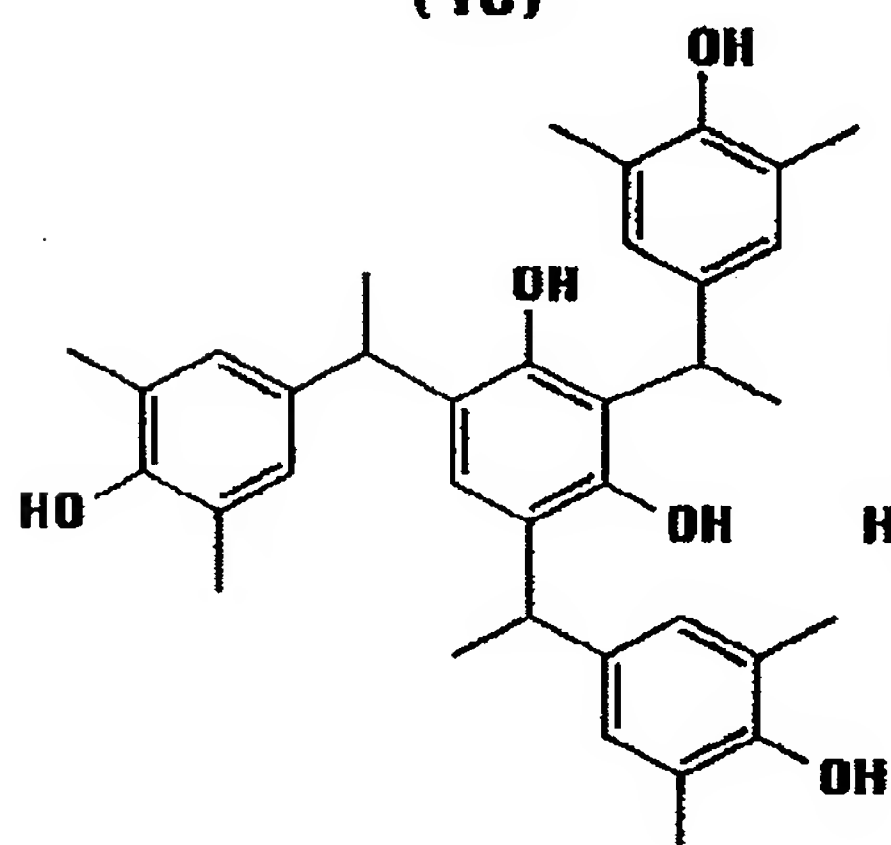
(46)



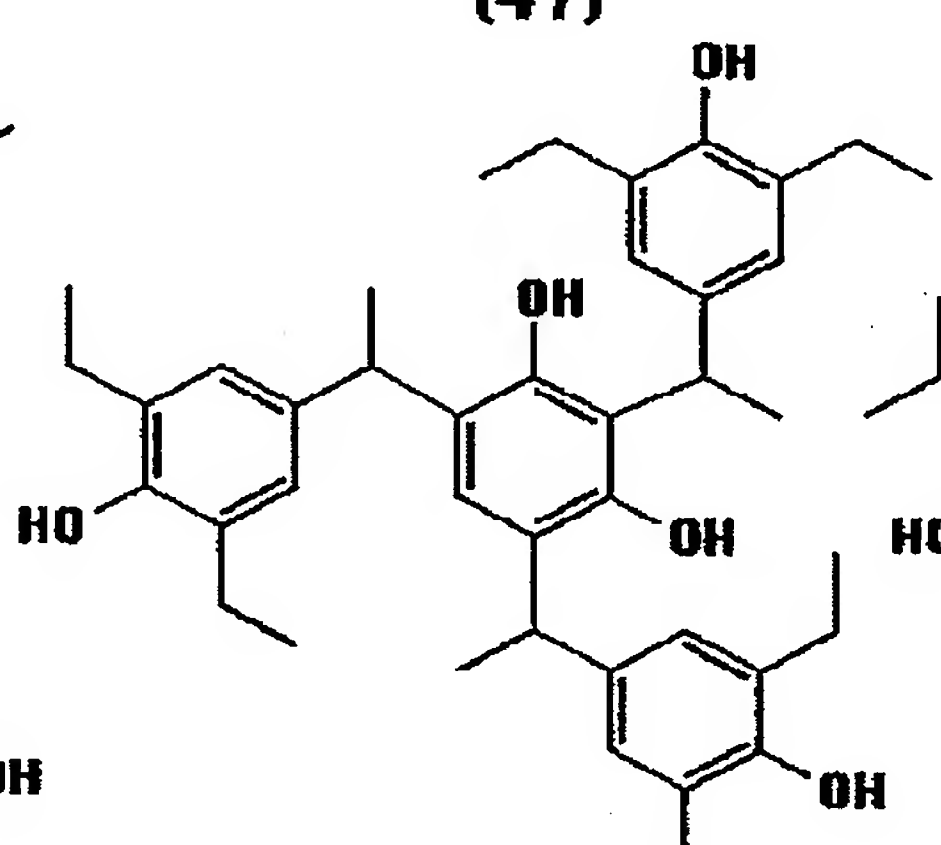
(47)



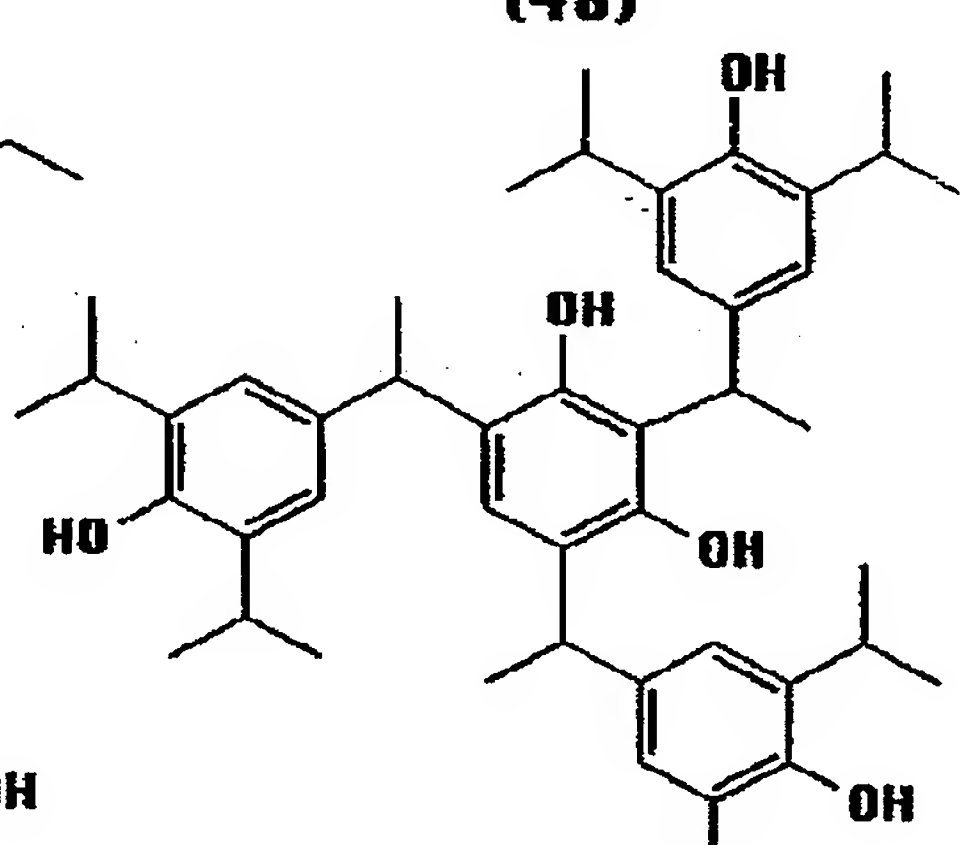
(48)



(49)



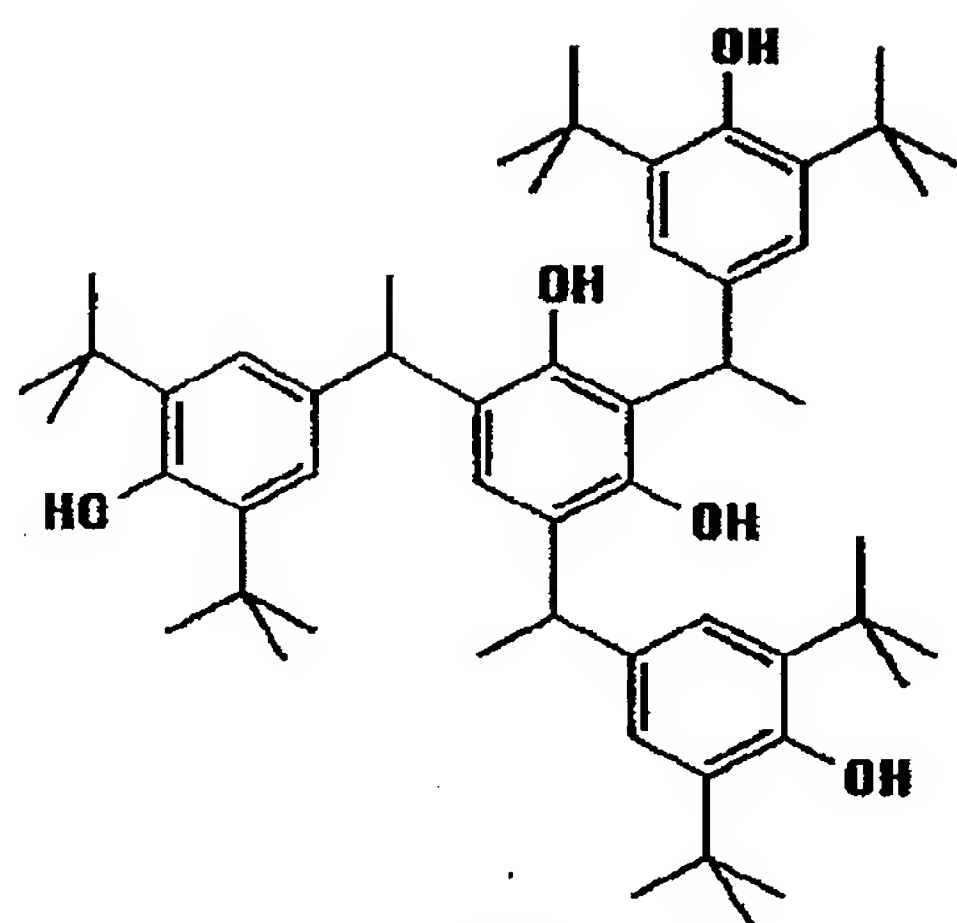
(50)



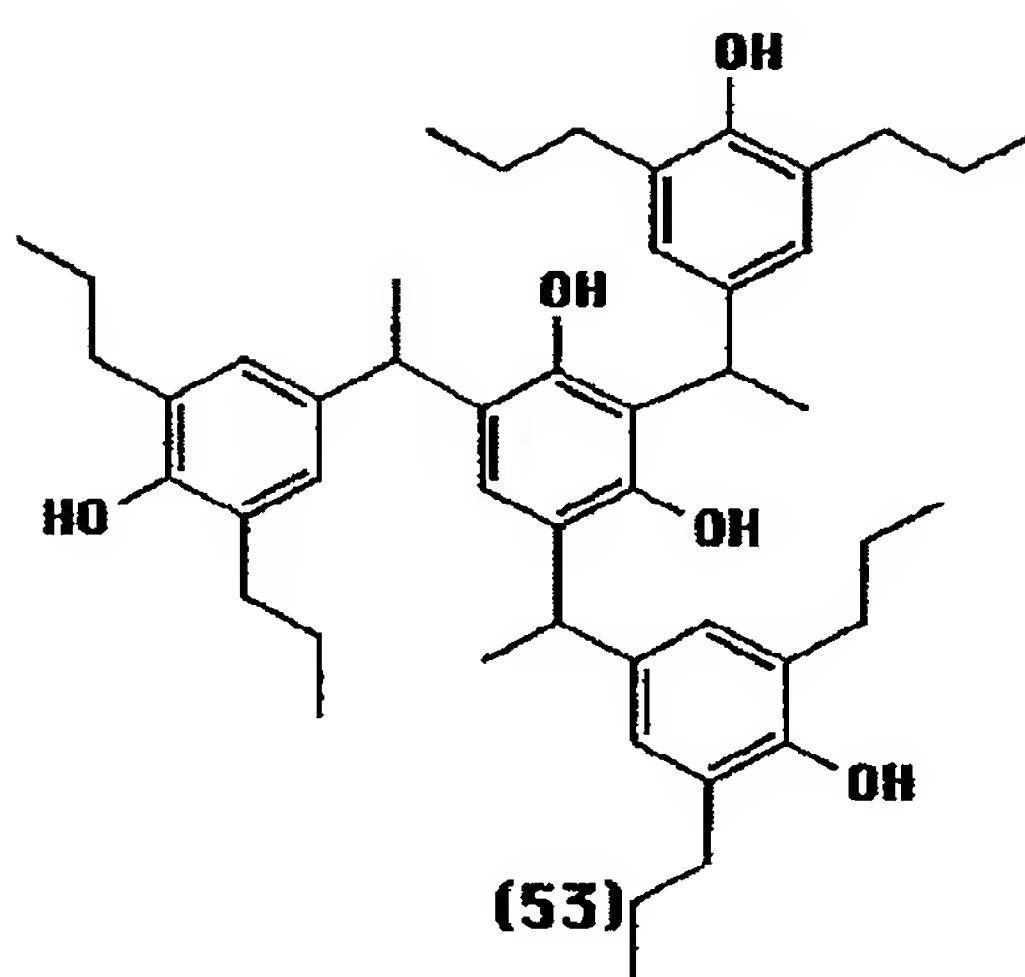
(51)

[0026]

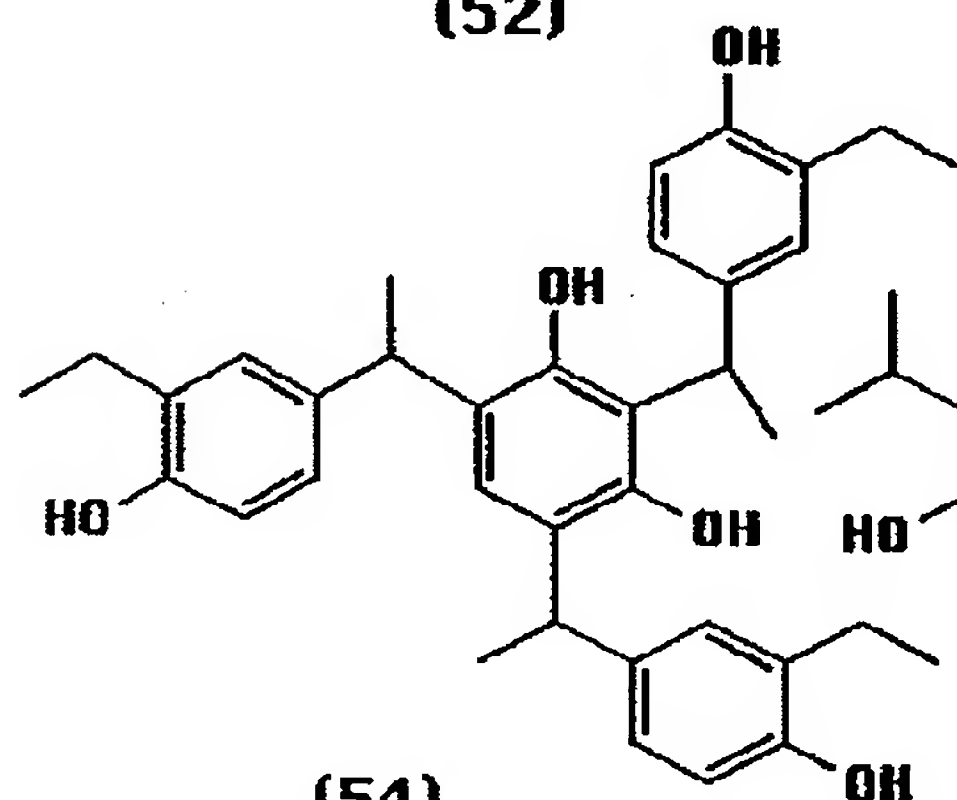
[Formula 12]



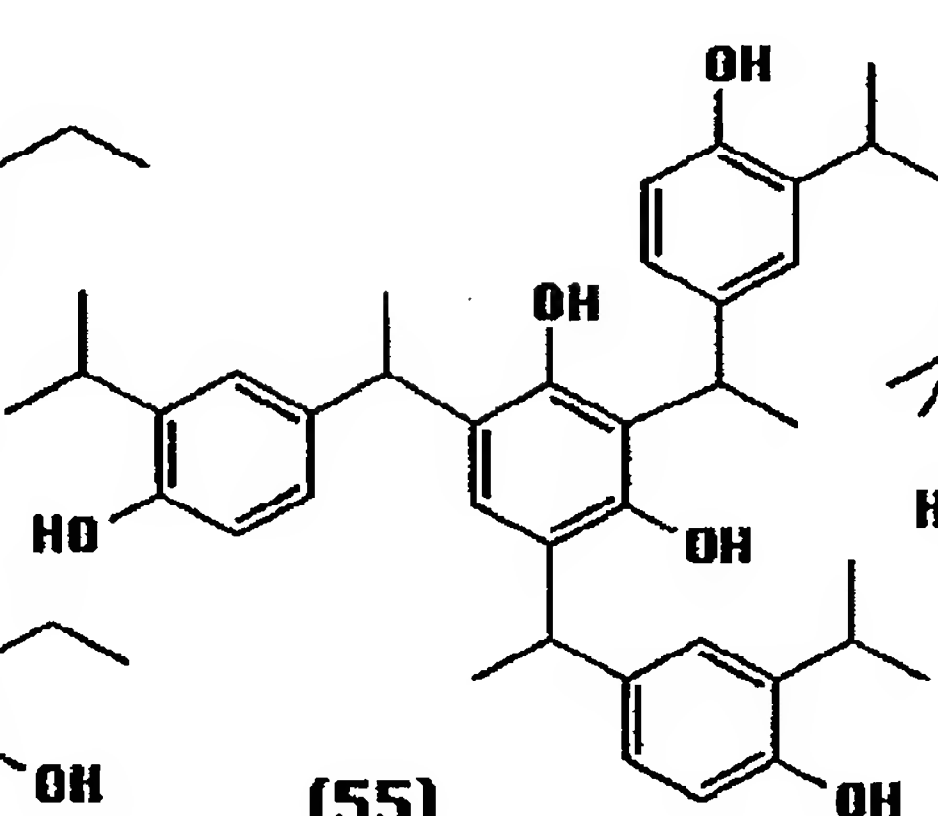
(52)



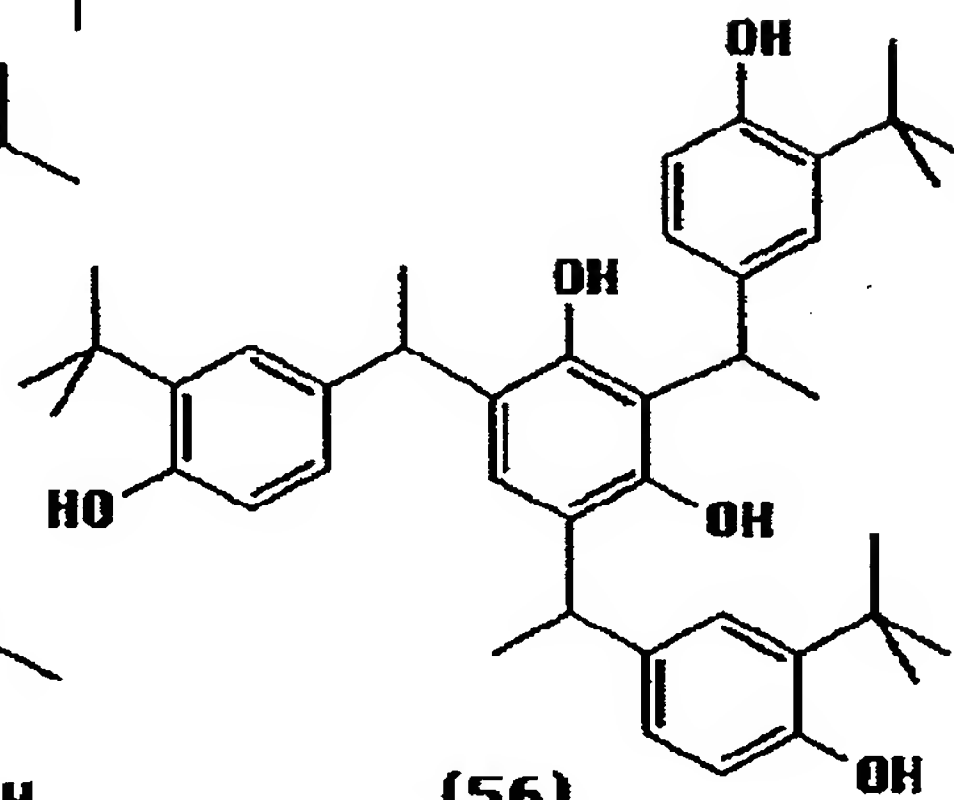
(53)



(54)



(55)

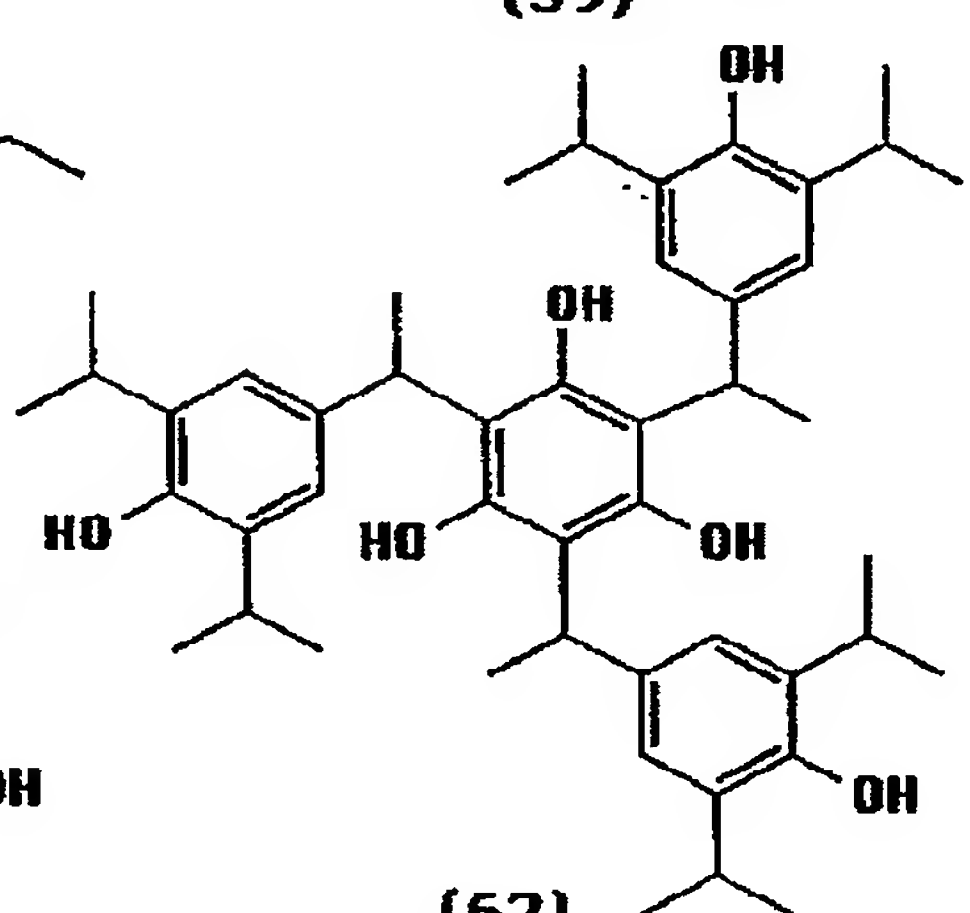
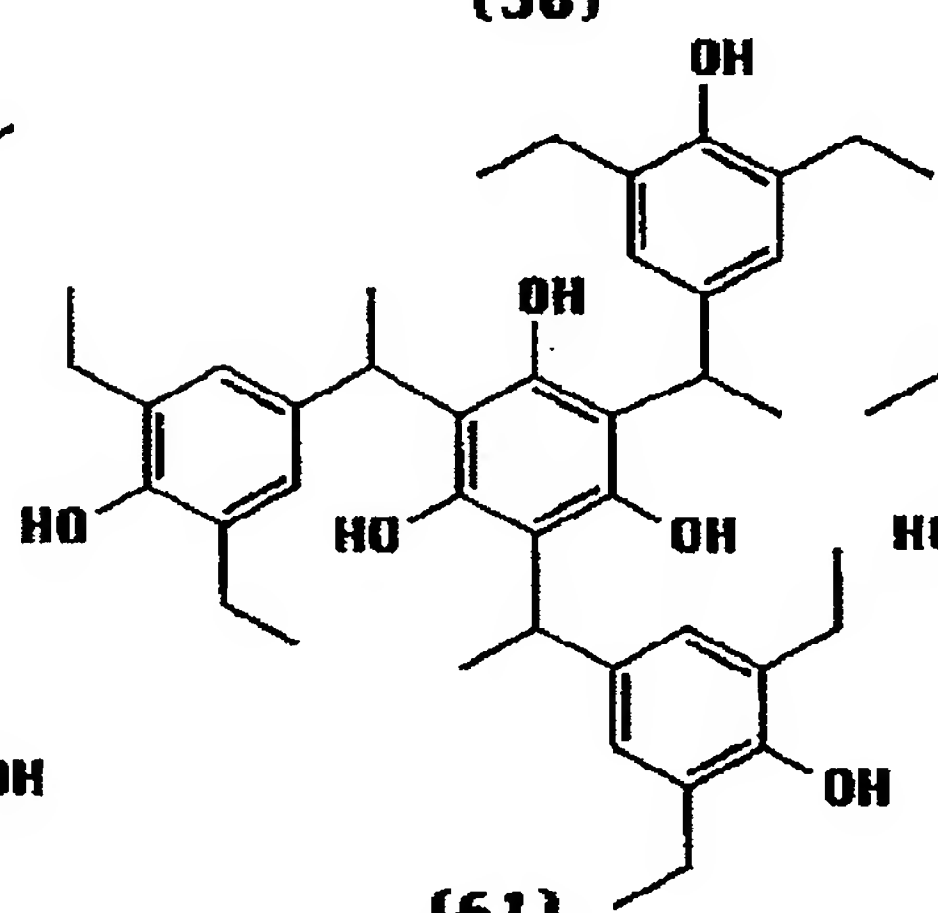
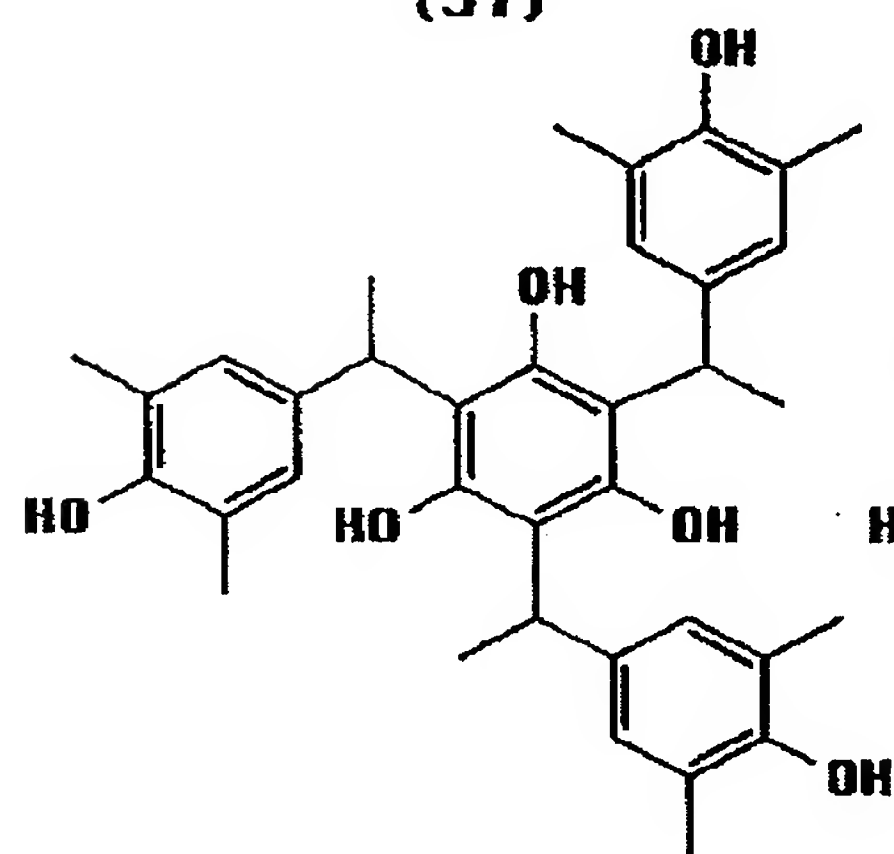
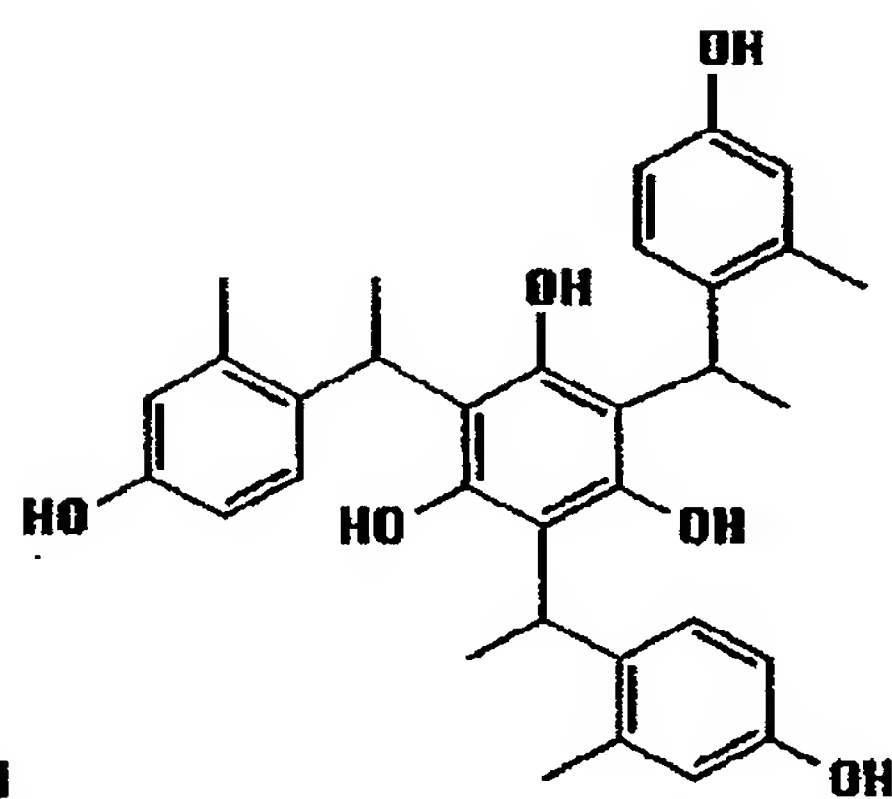
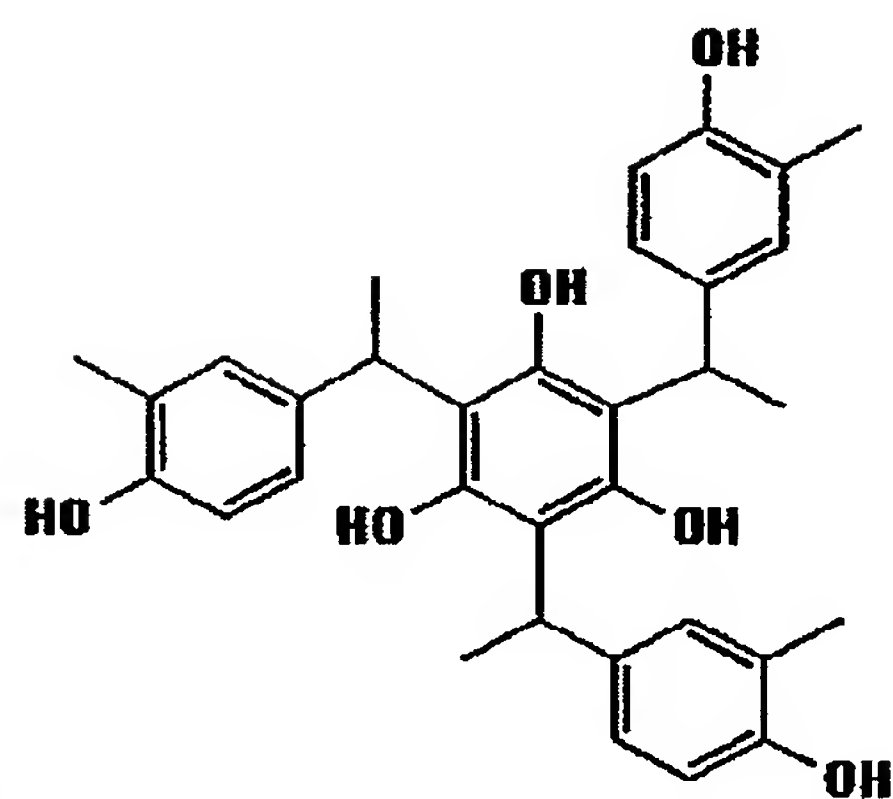
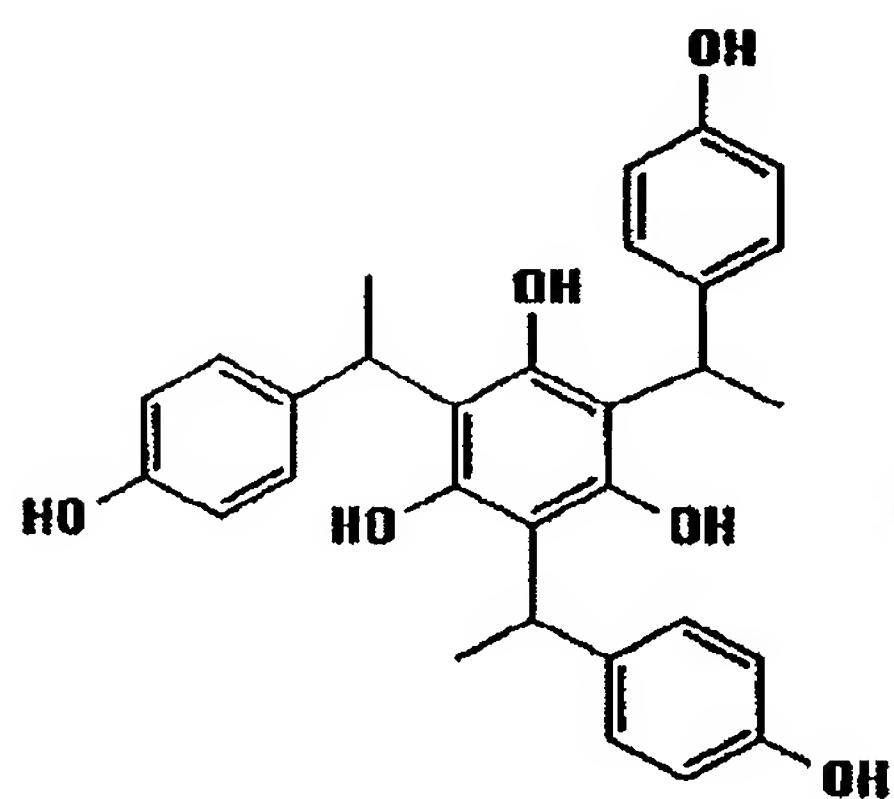


(56)

[0027]

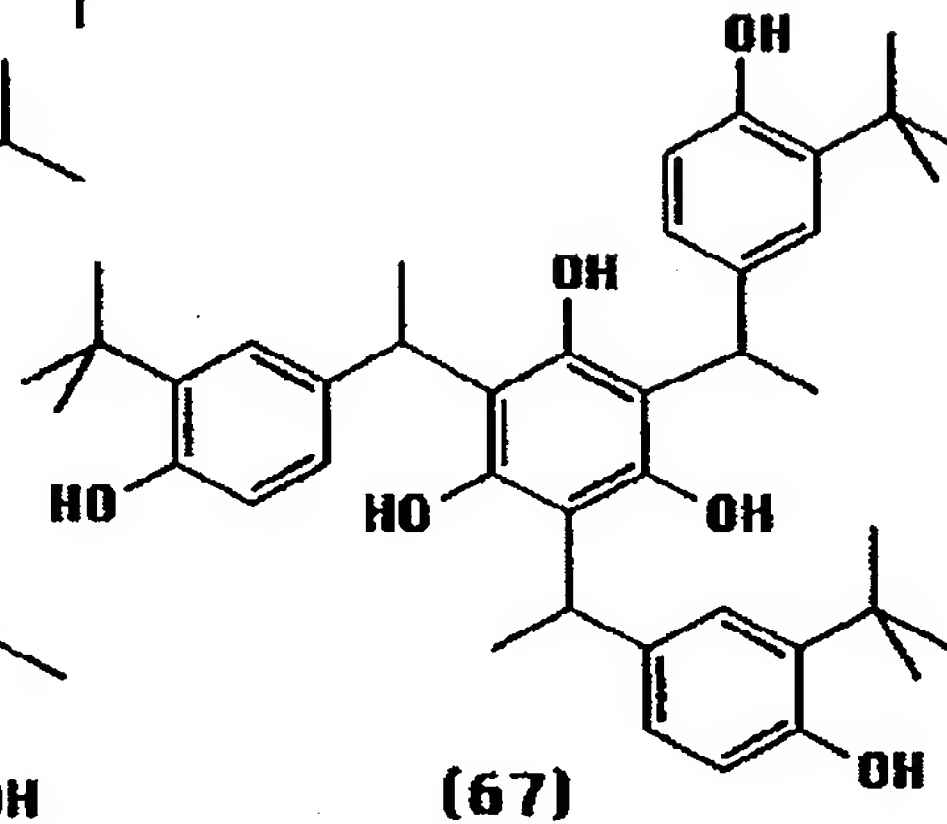
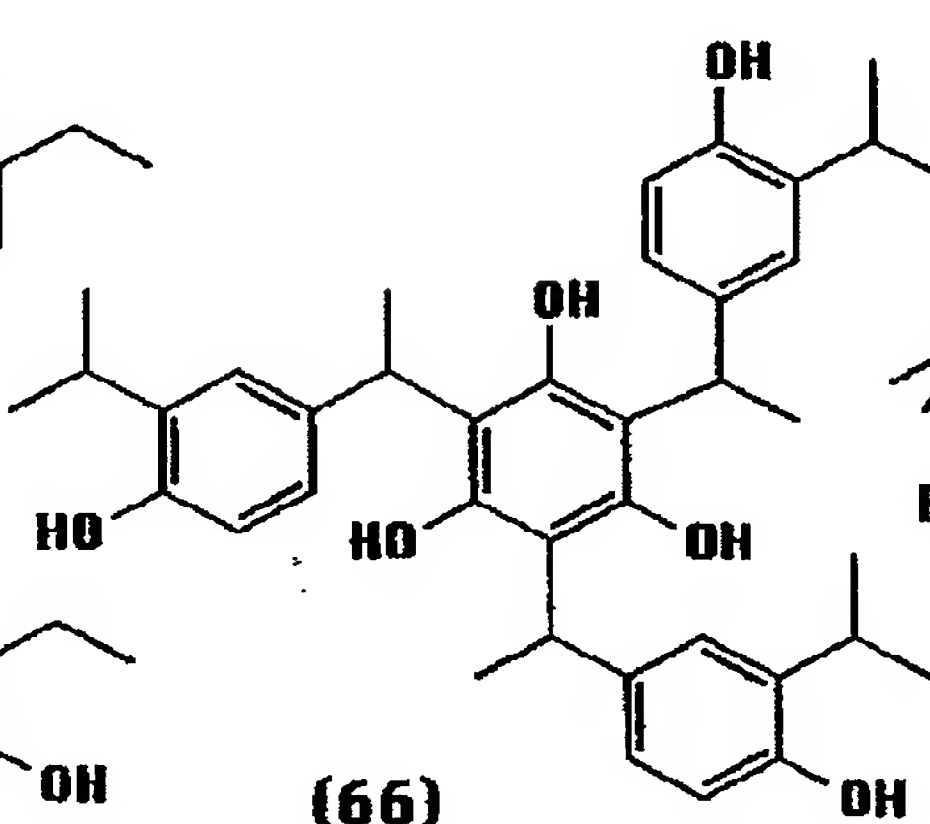
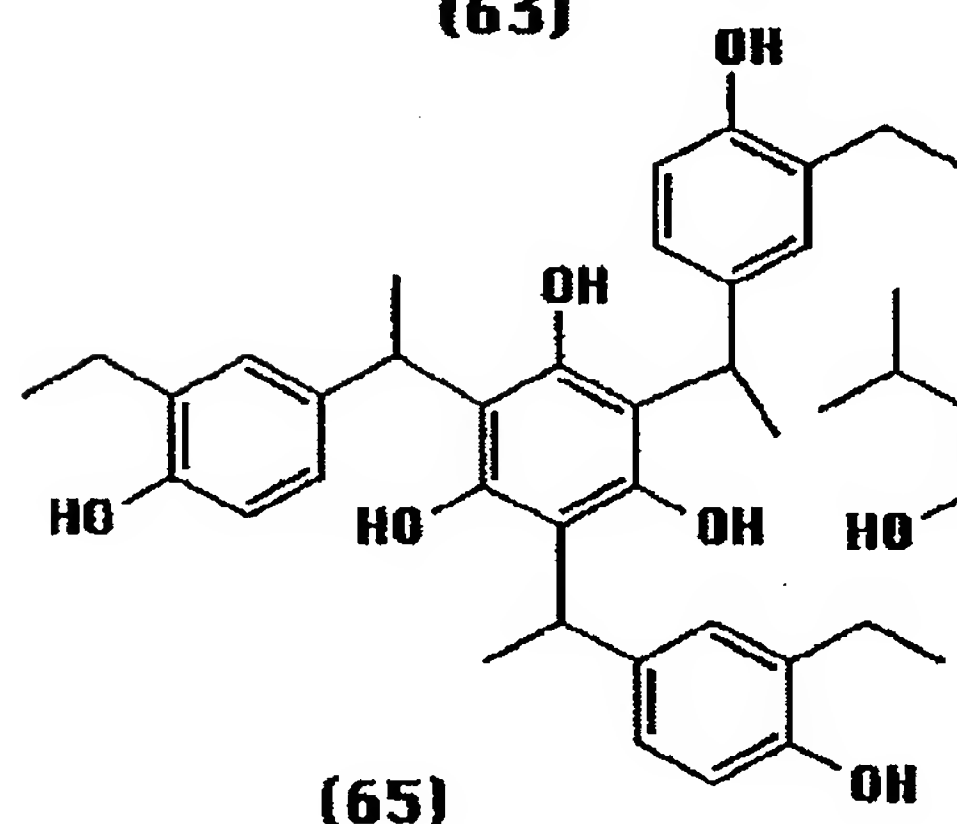
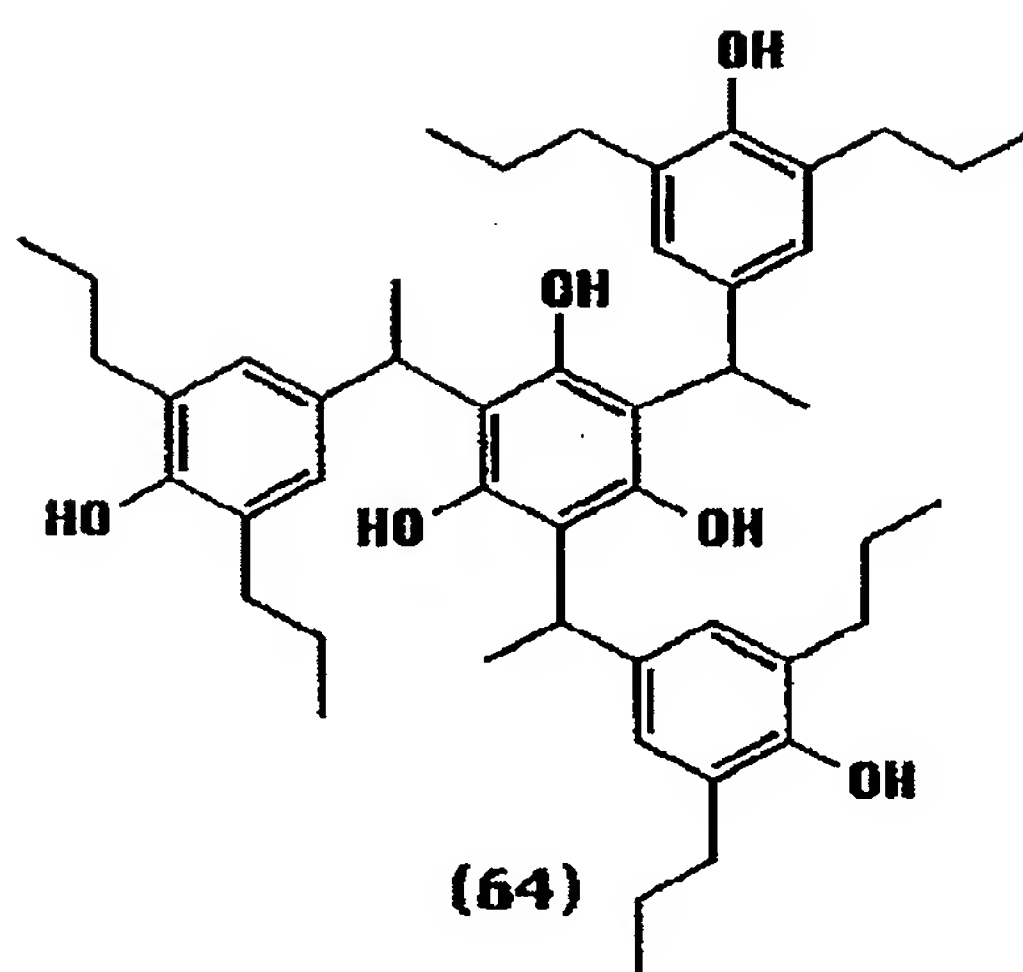
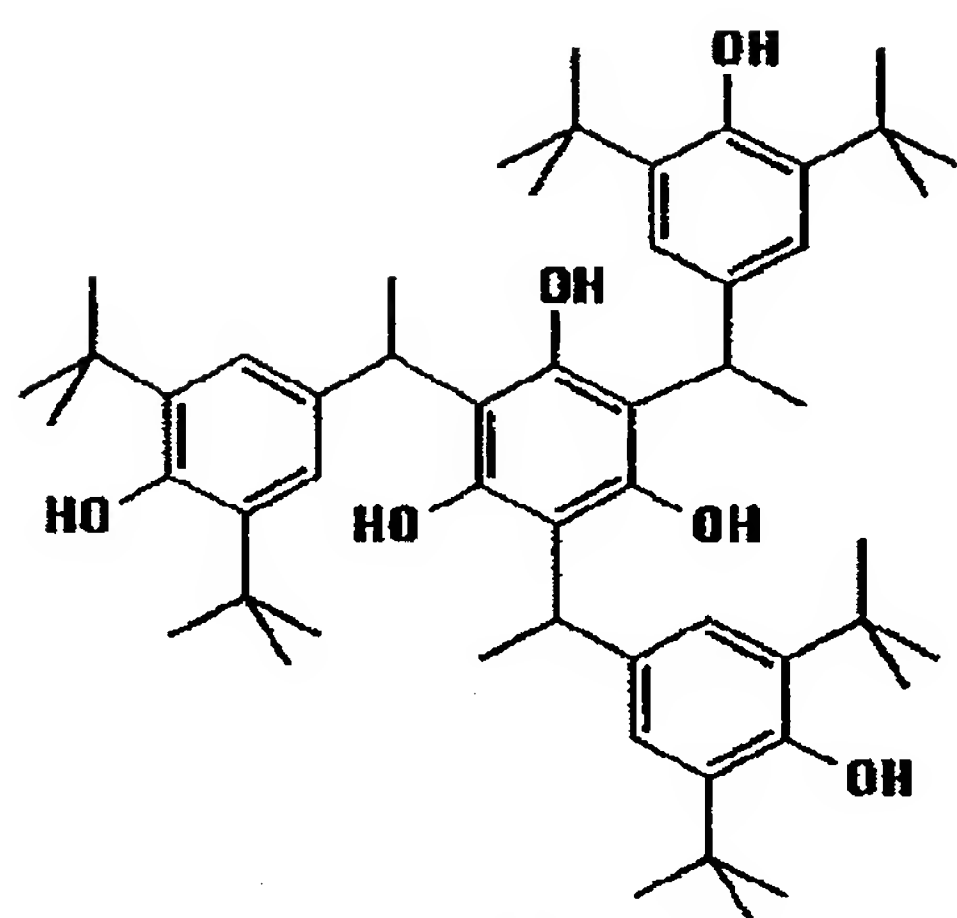
[Formula 13]





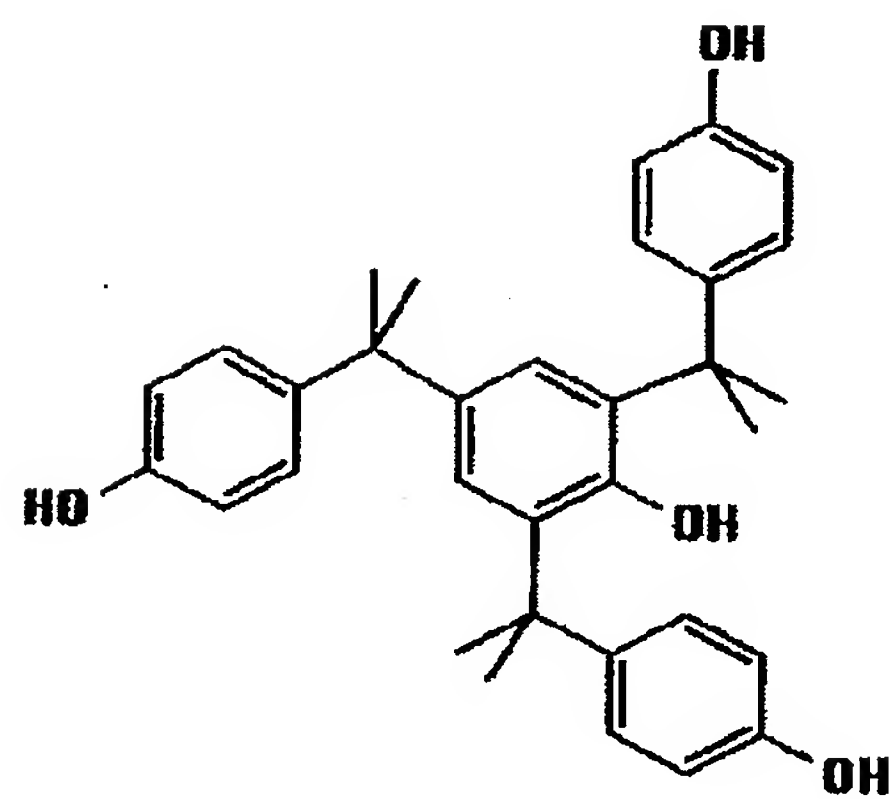
[0028]

[Formula 14]

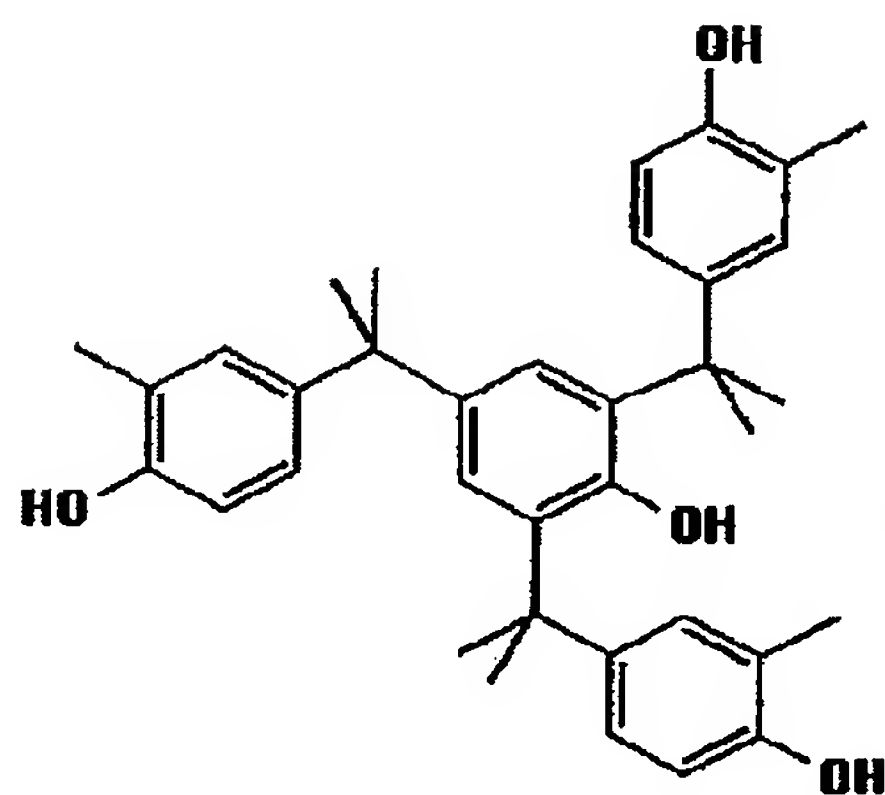


[0029]

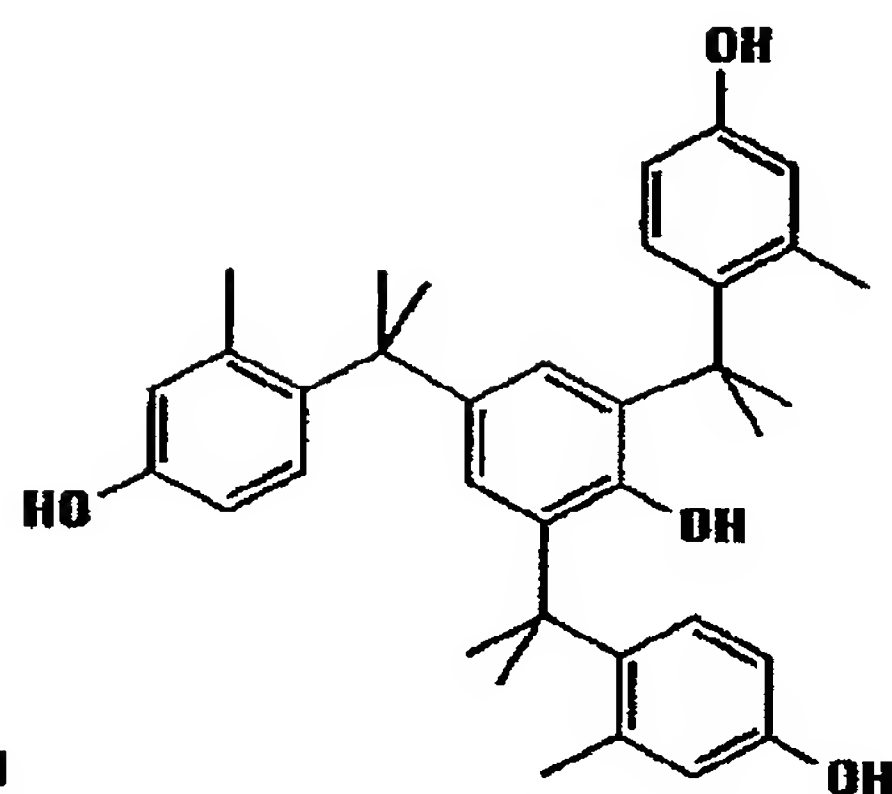
[Formula 15]



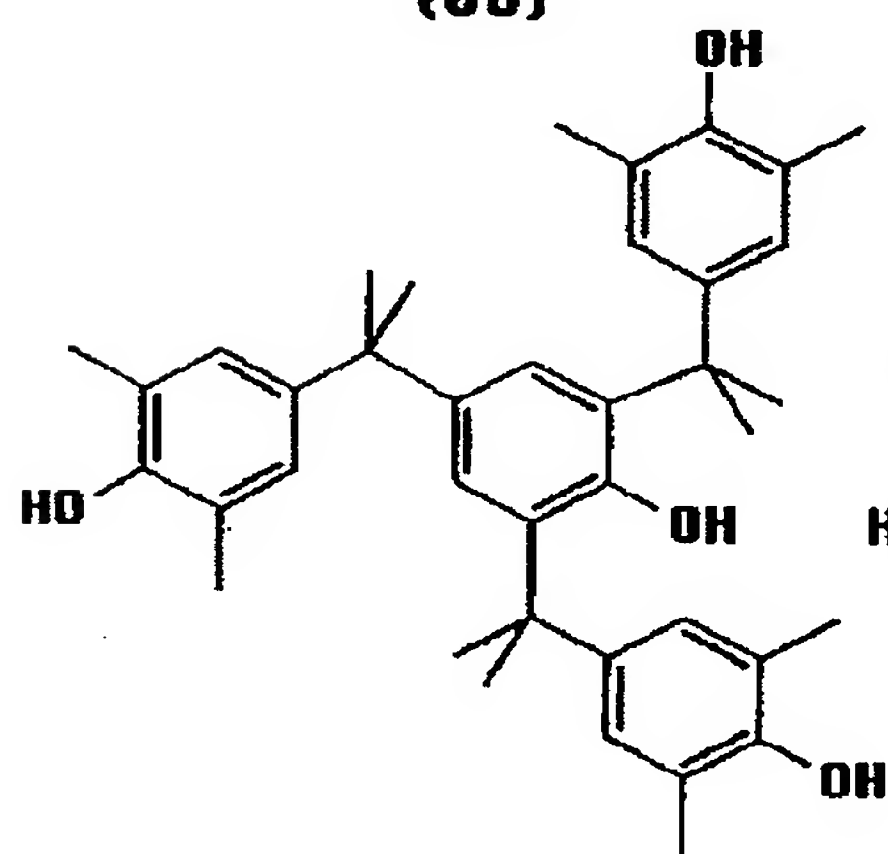
(68)



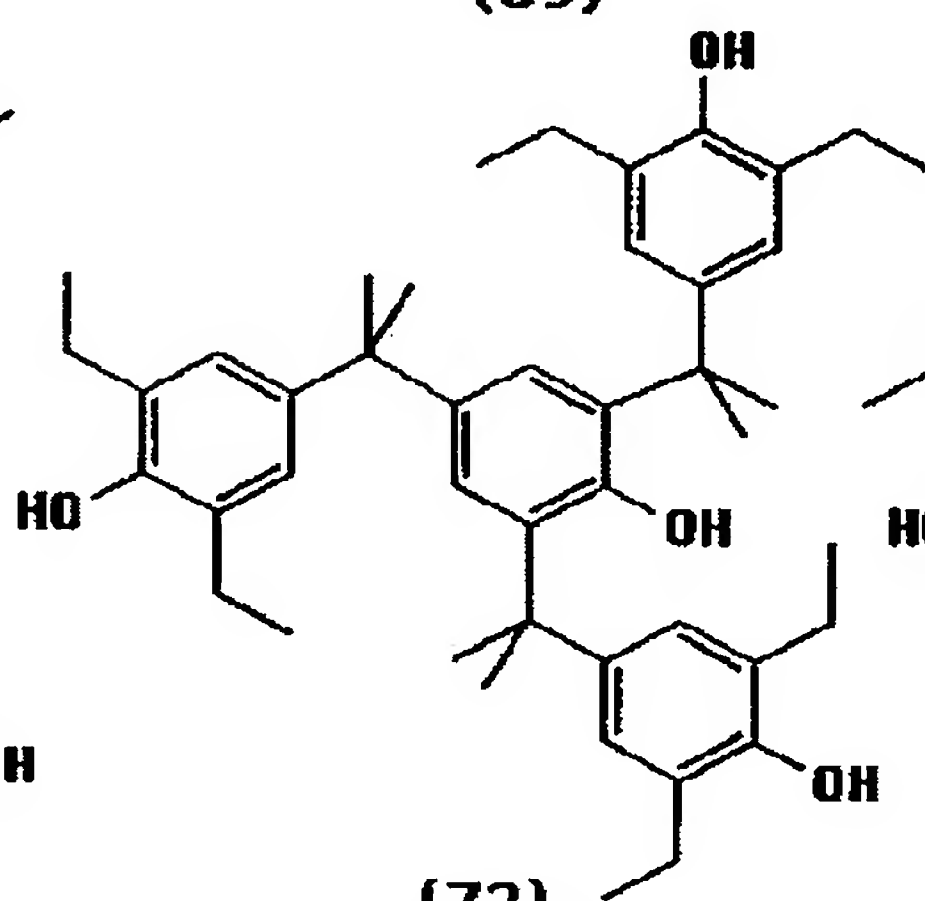
(69)



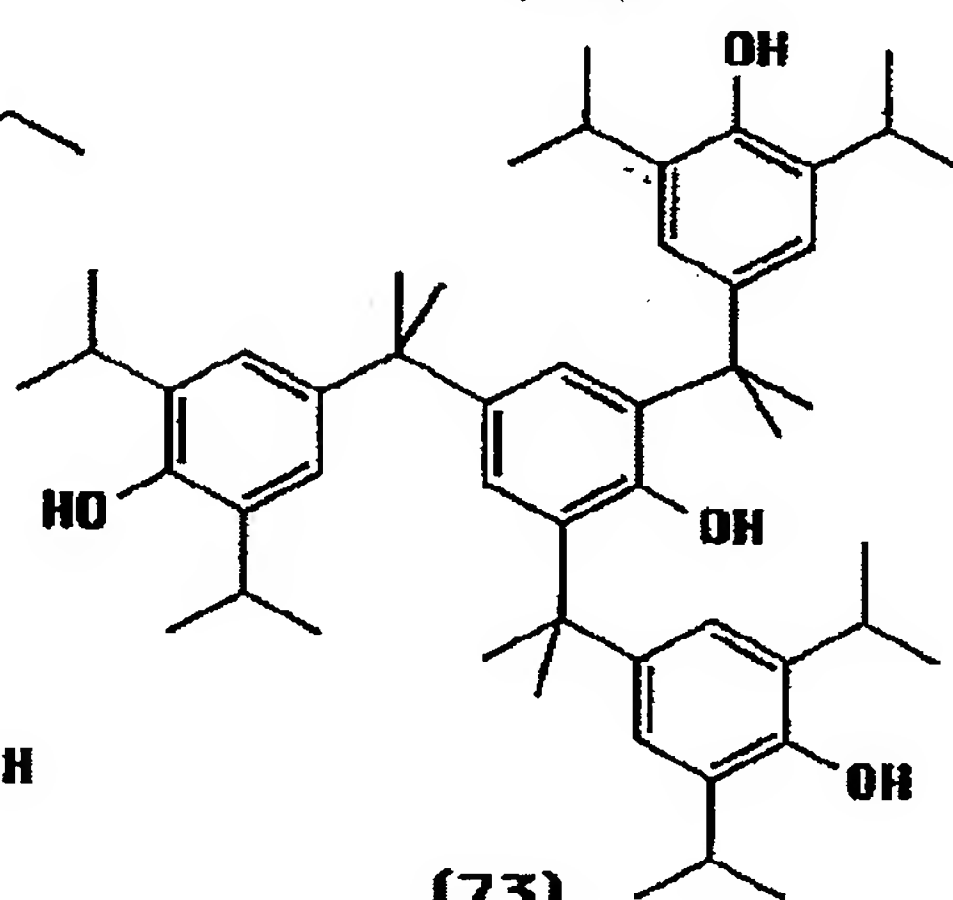
(70)



(71)



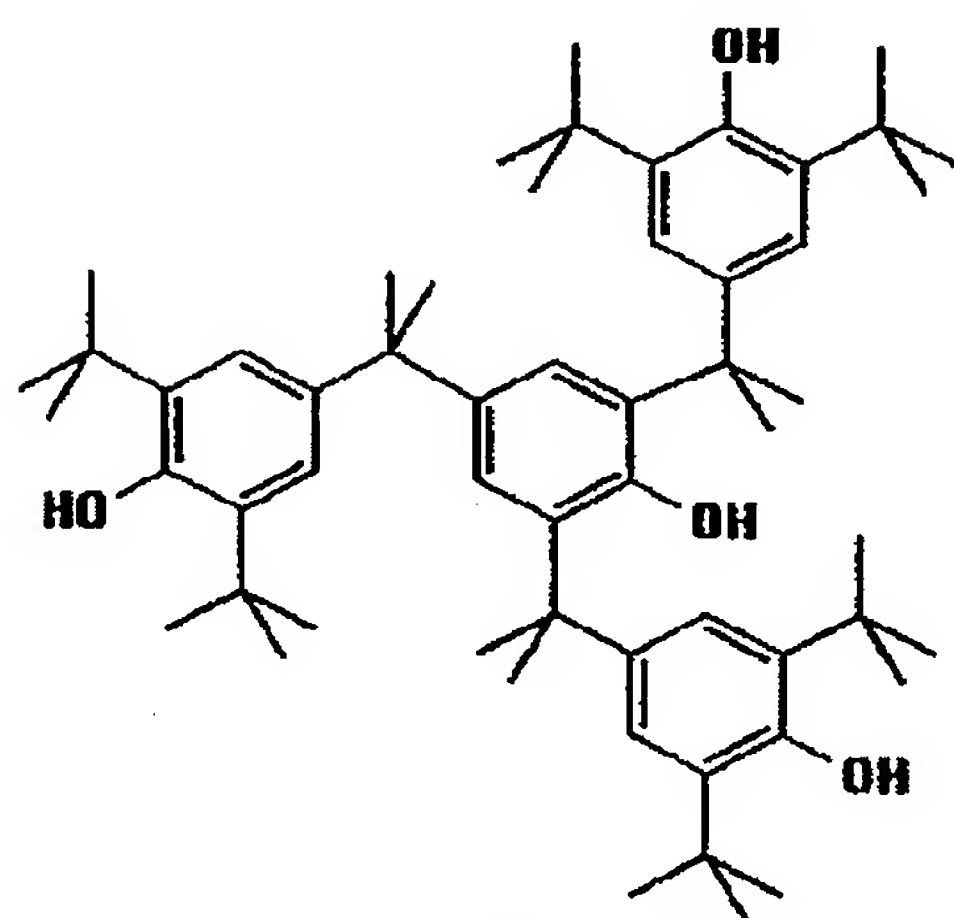
(72)



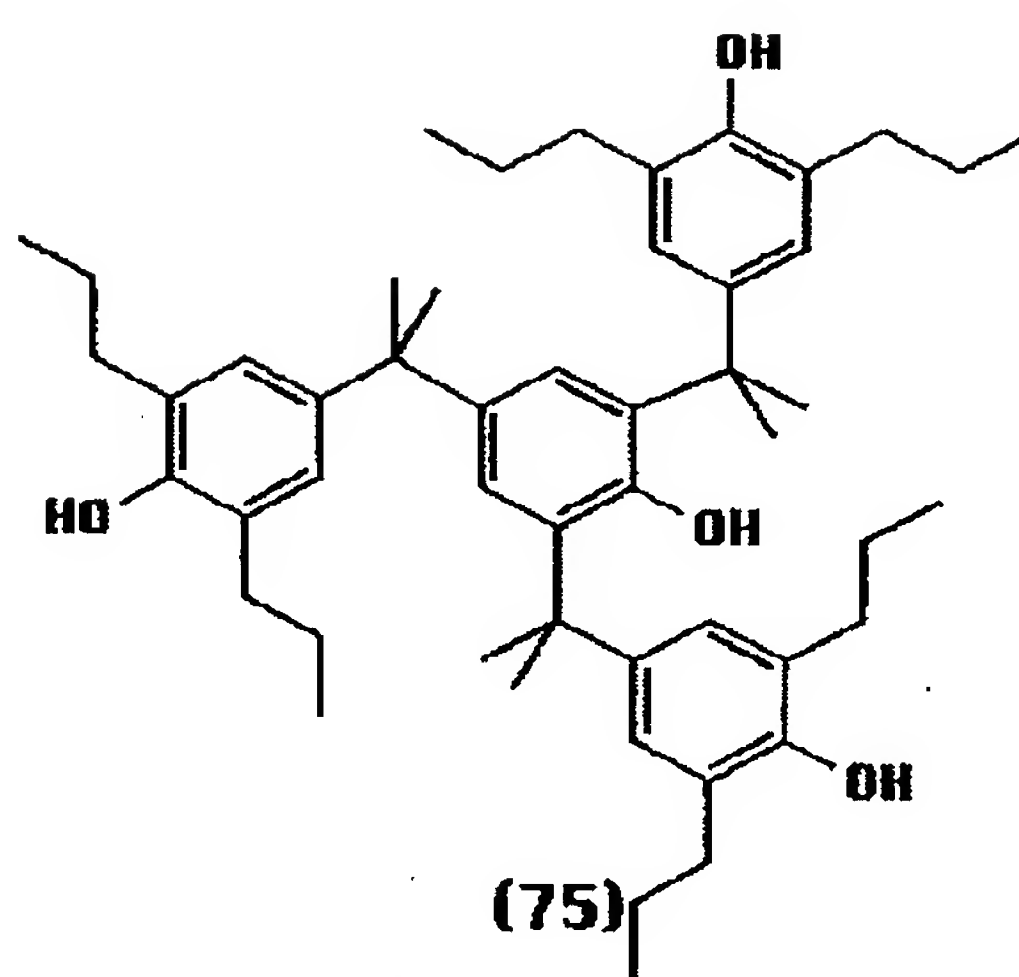
(73)

[0030]

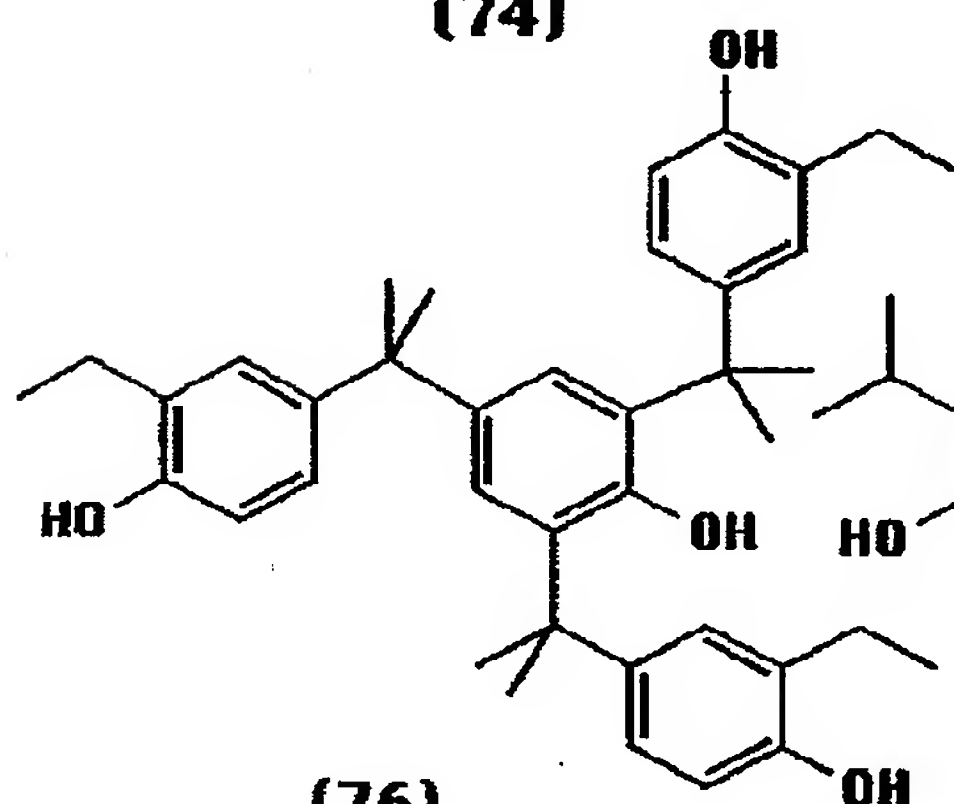
[Formula 16]



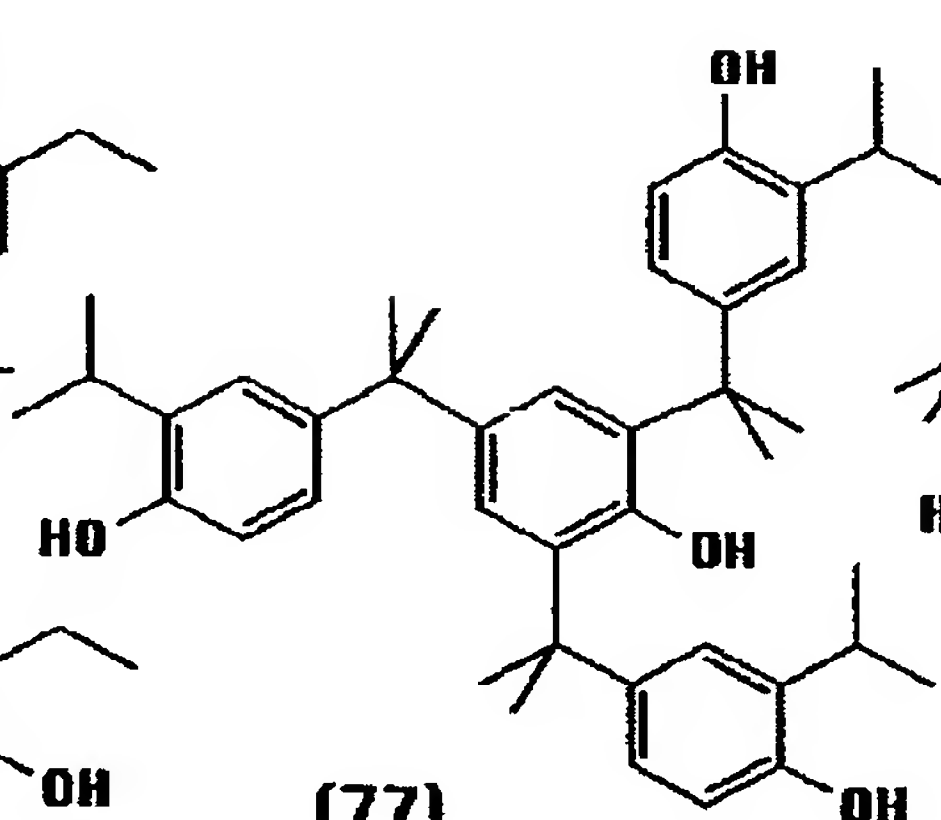
(74)



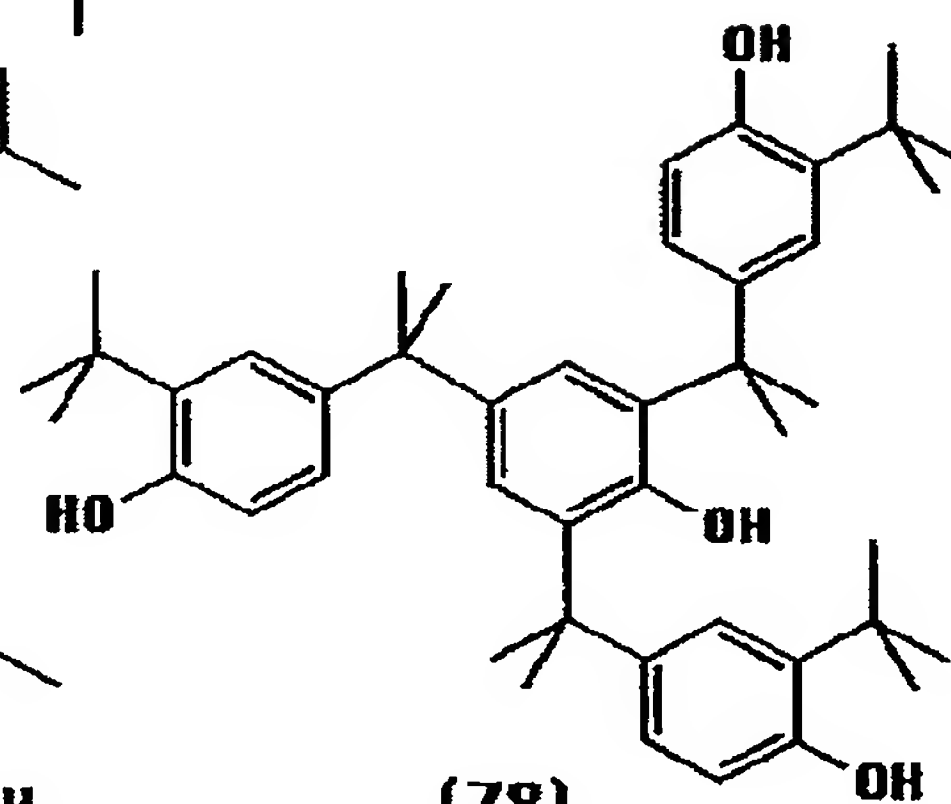
(75)



(76)



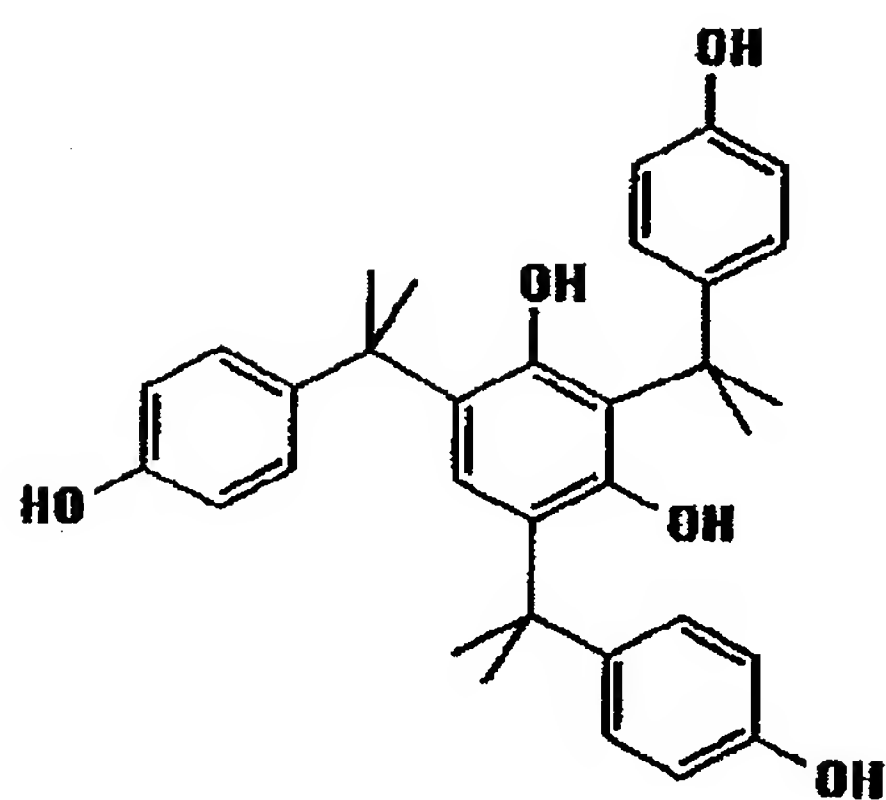
(77)



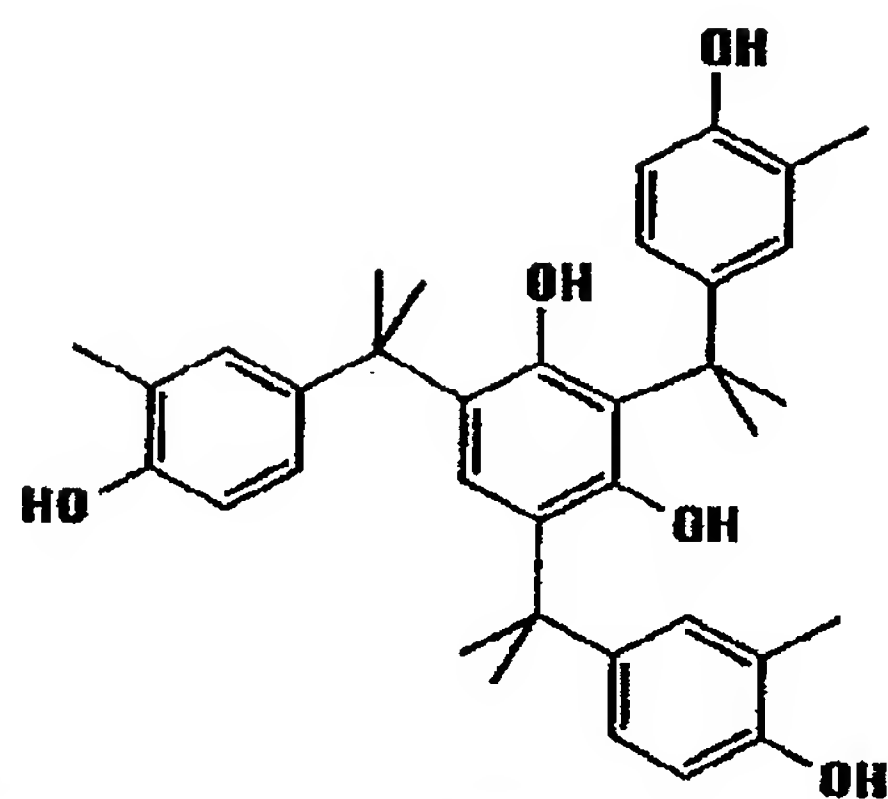
(78)

[0031]

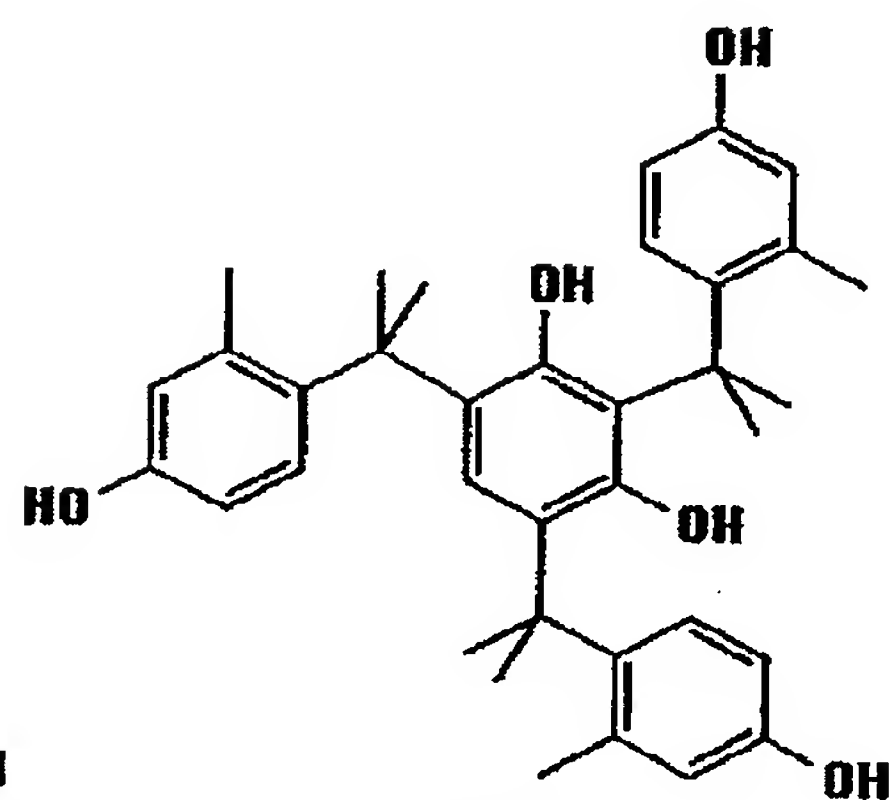
[Formula 17]



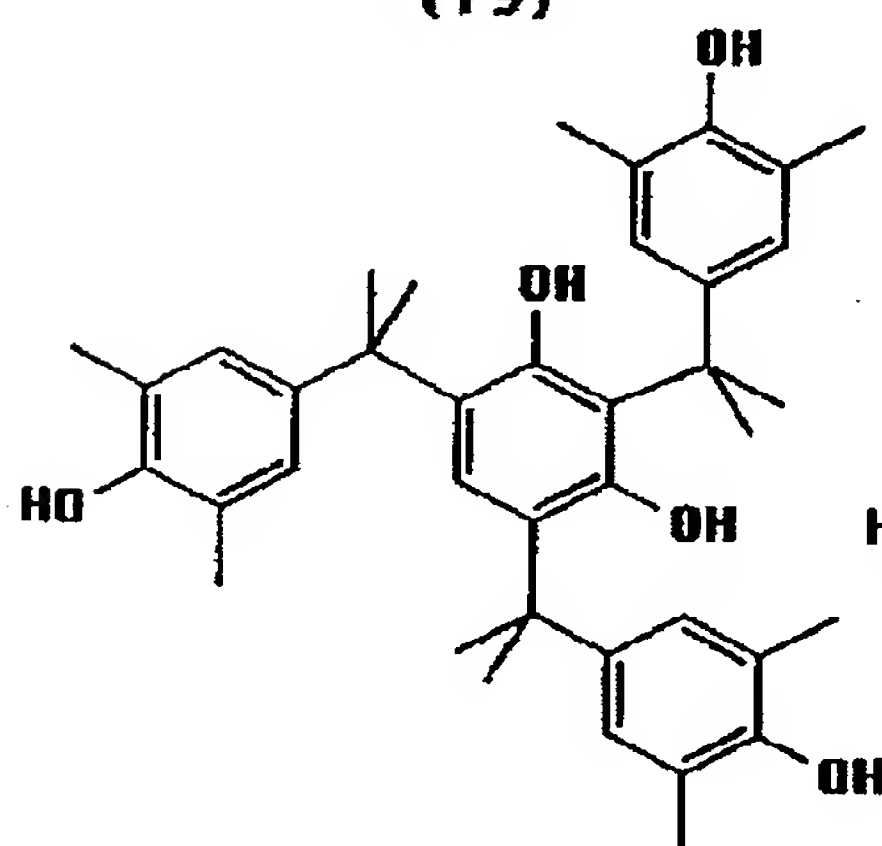
(79)



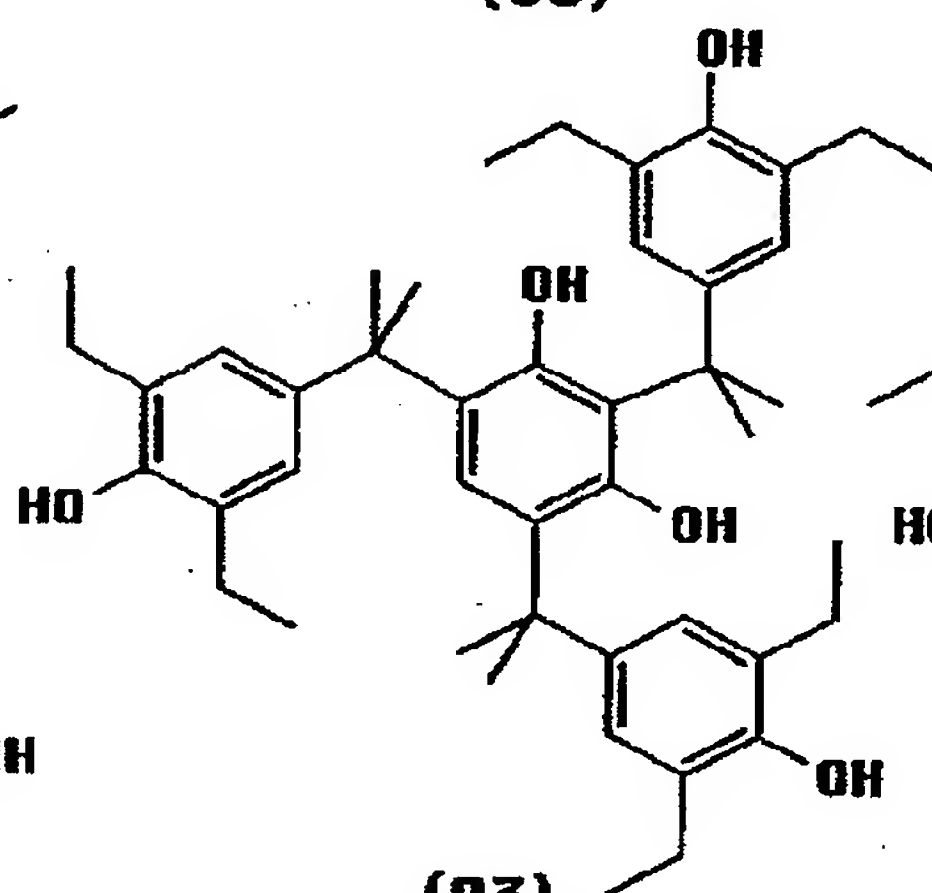
(80)



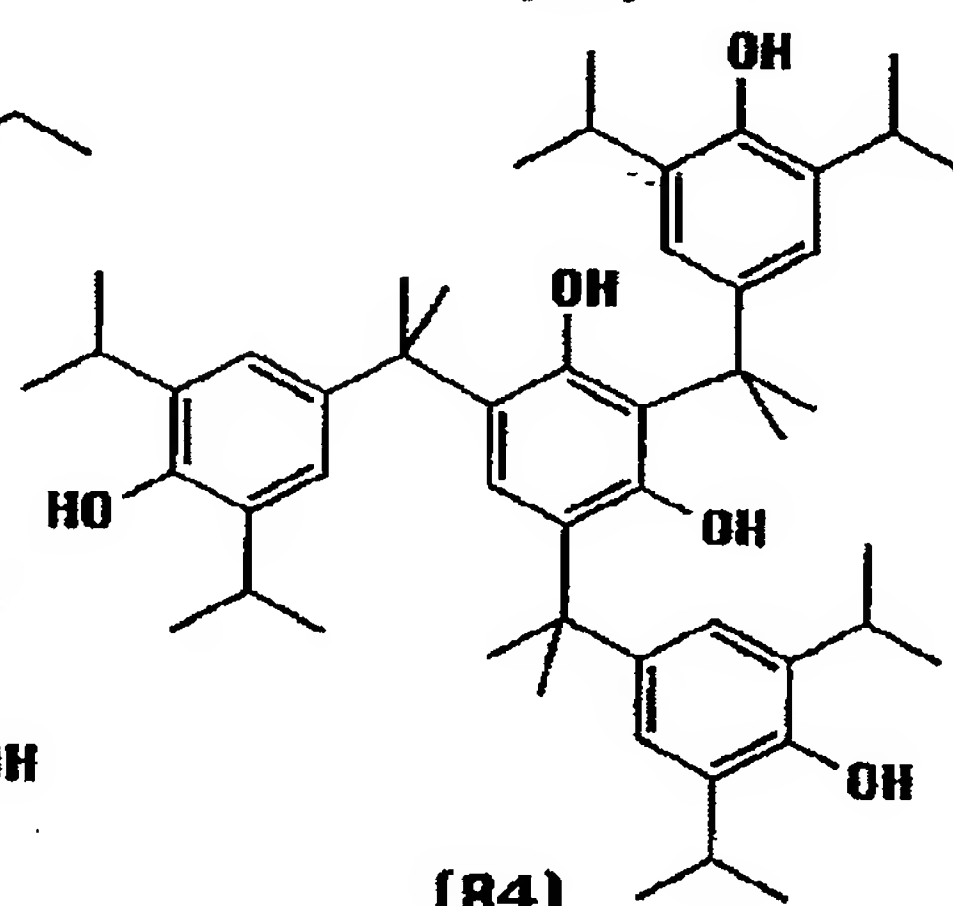
(81)



(82)



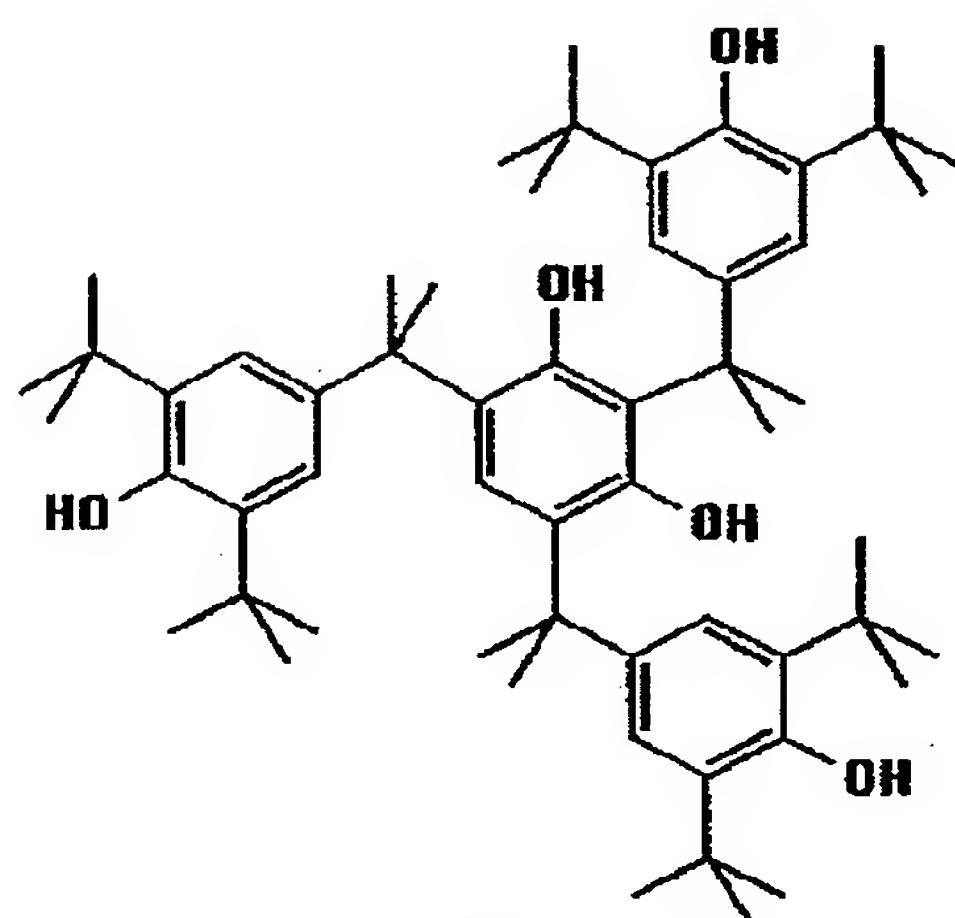
(83)



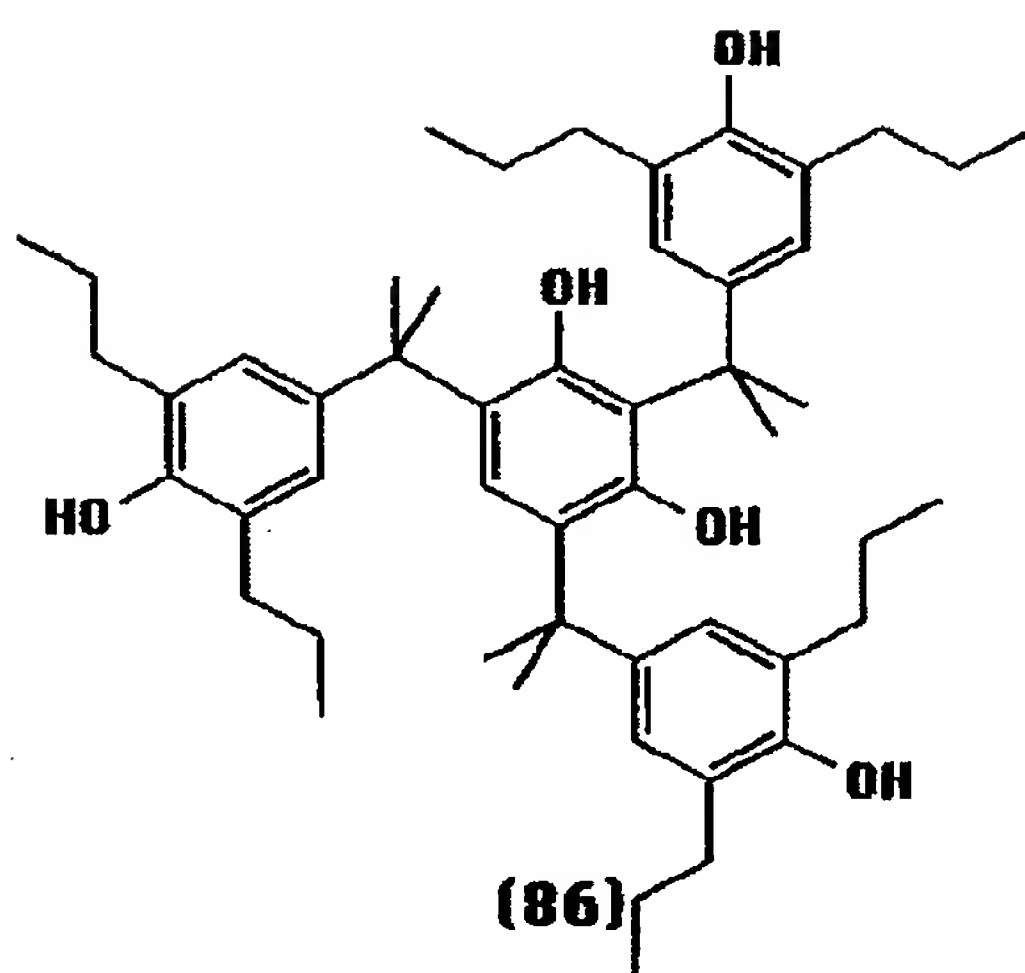
(84)

[0032]

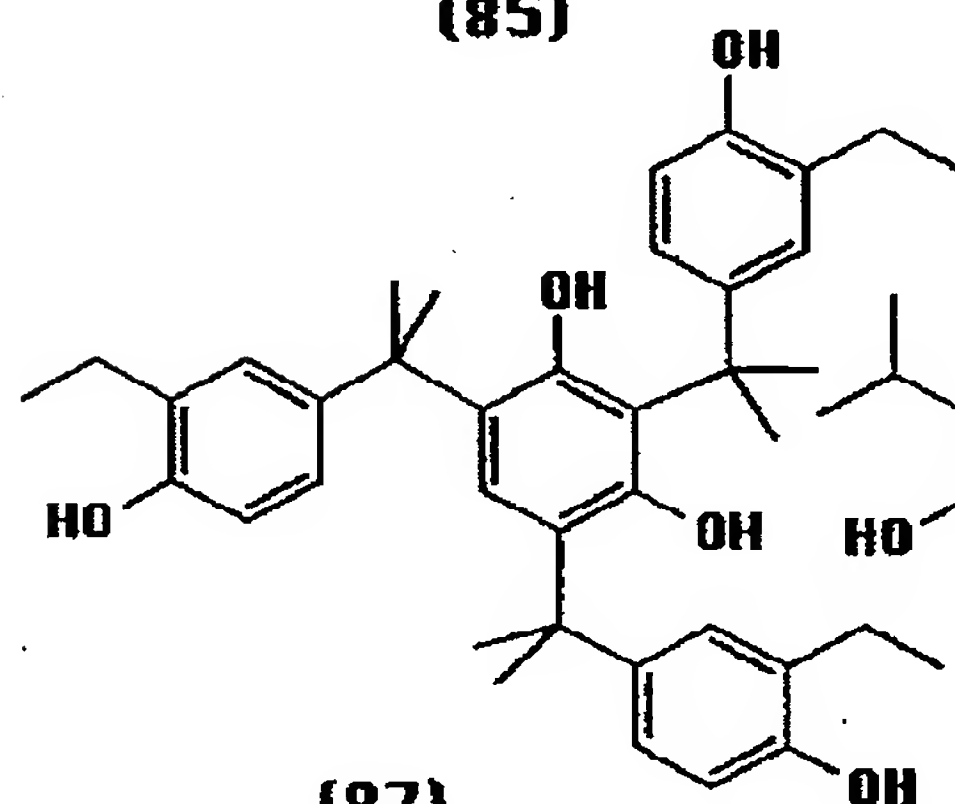
[Formula 18]



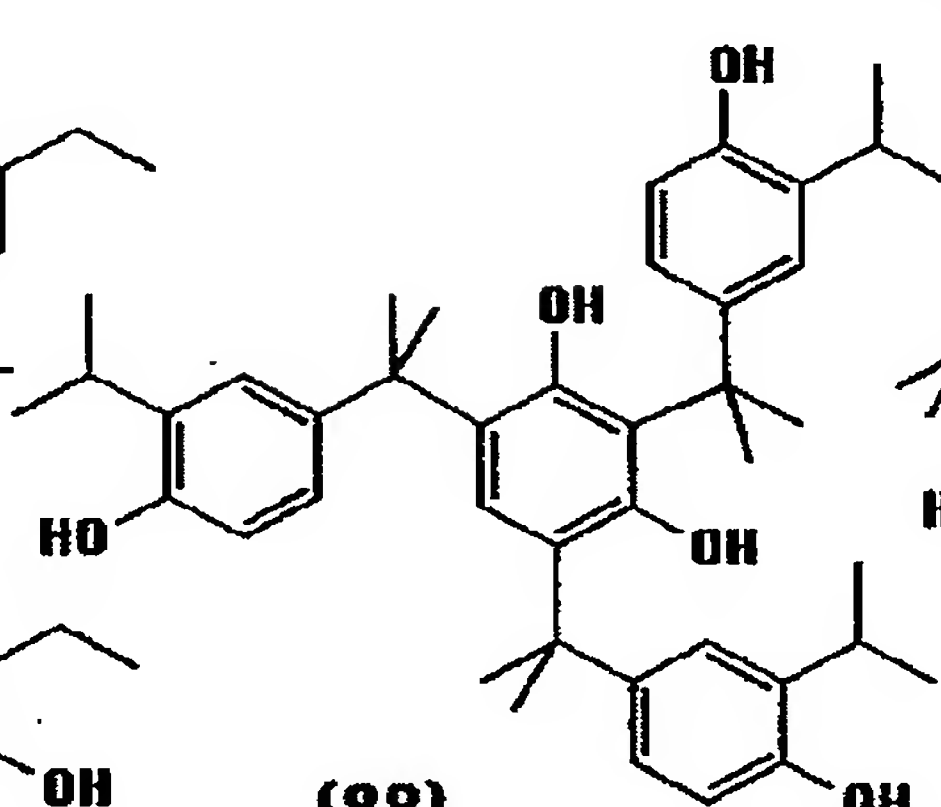
(85)



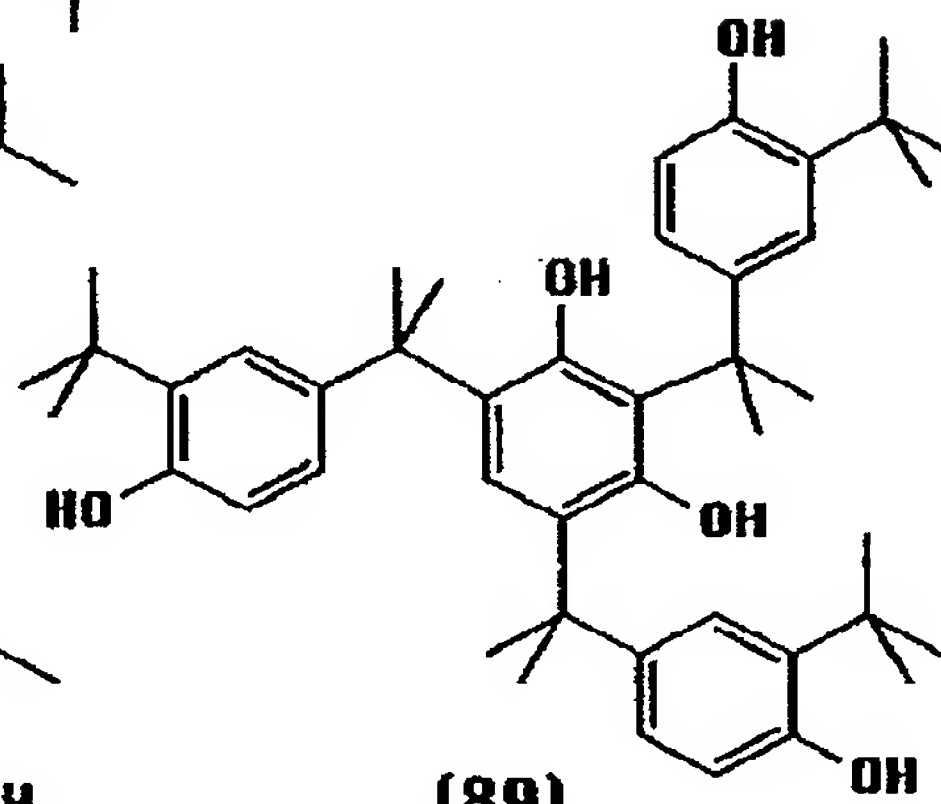
(86)



(87)



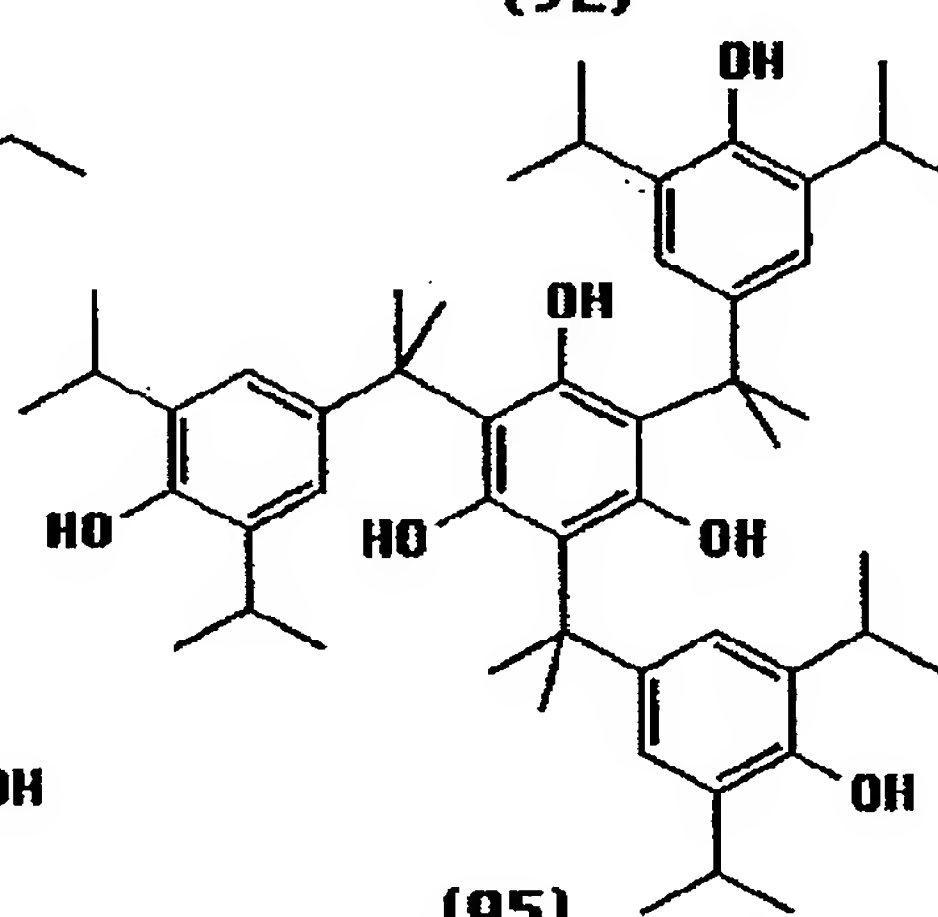
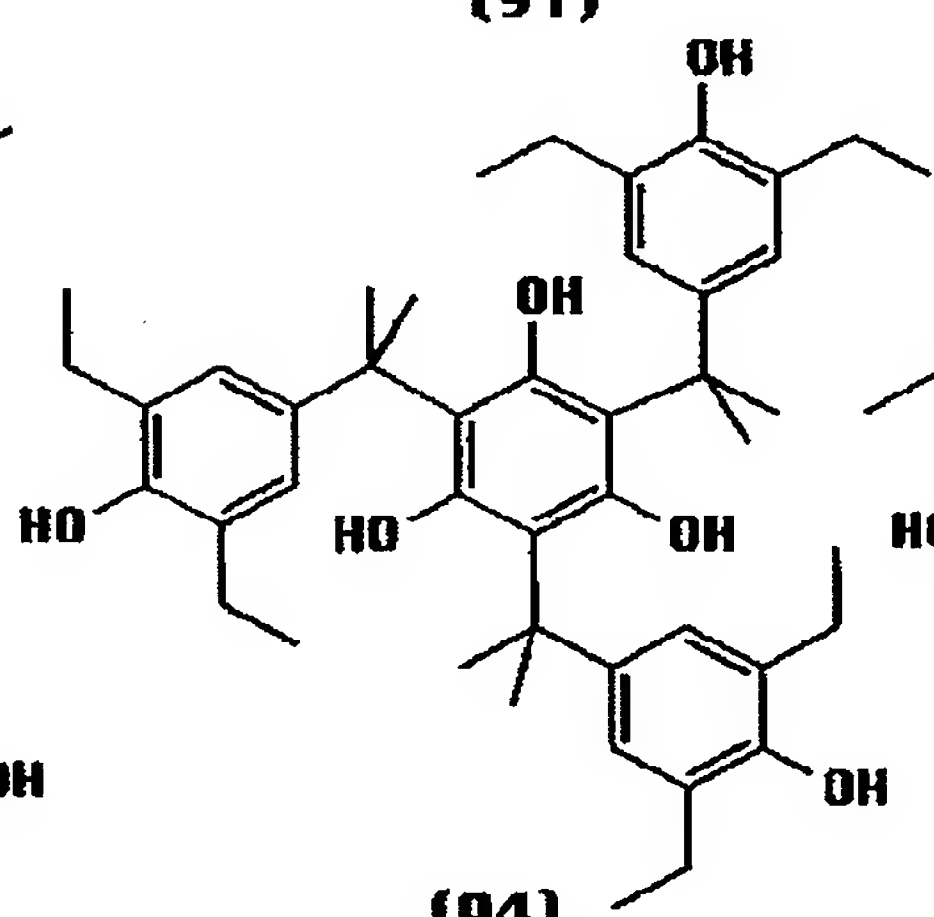
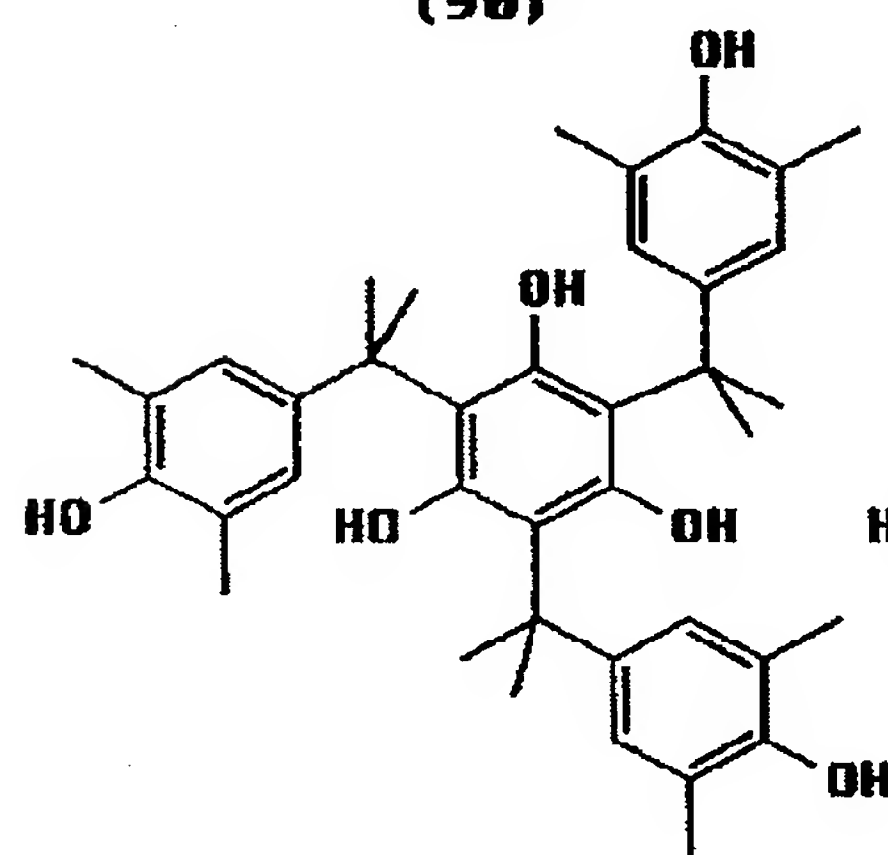
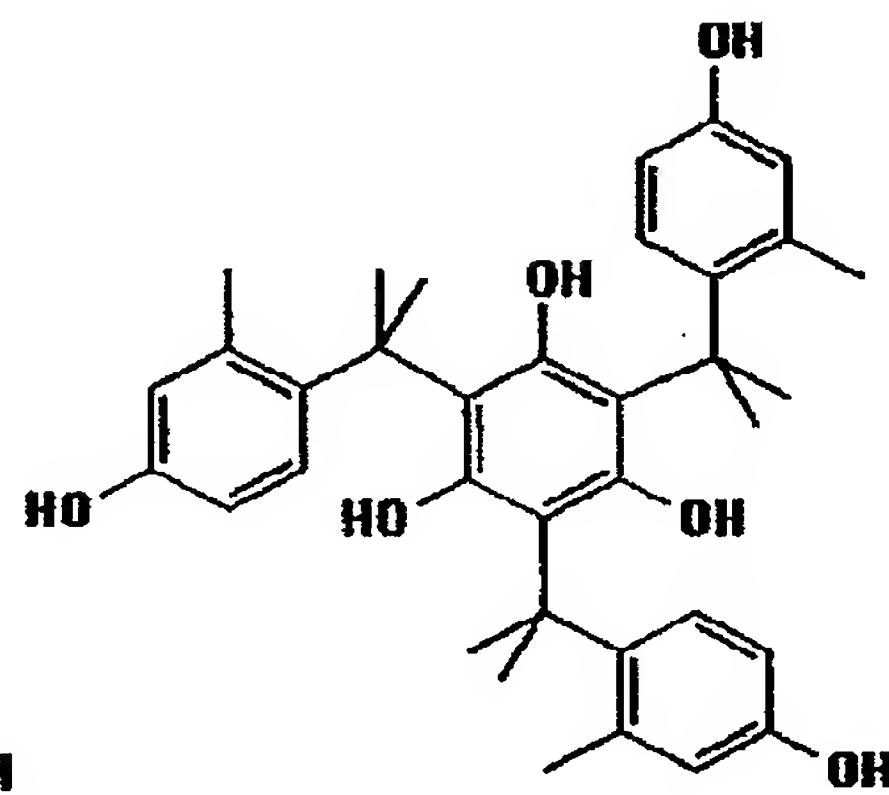
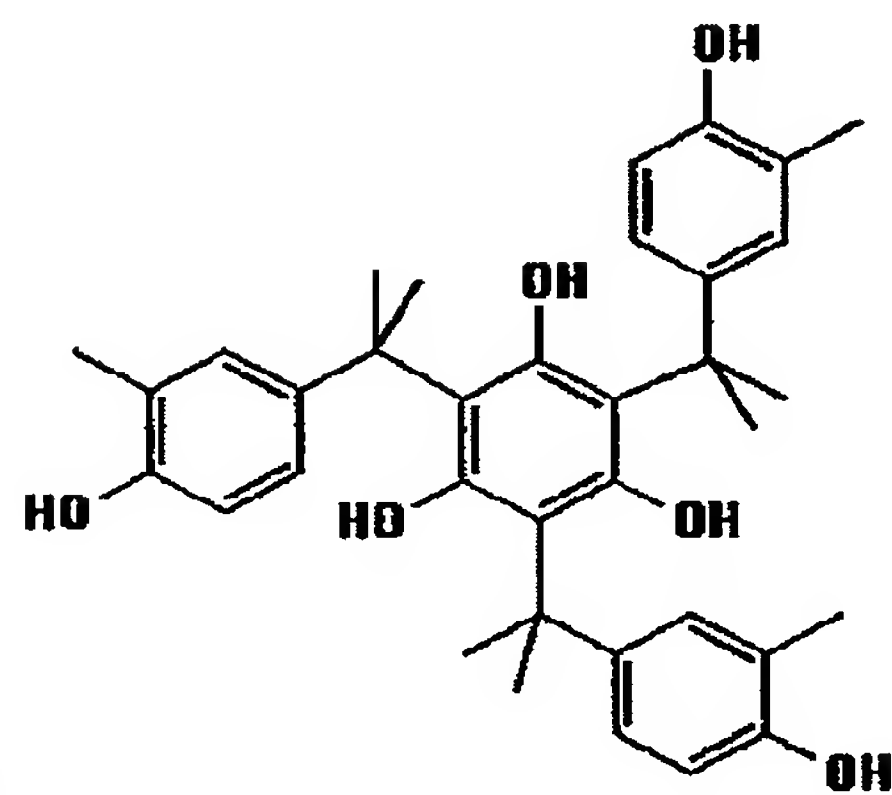
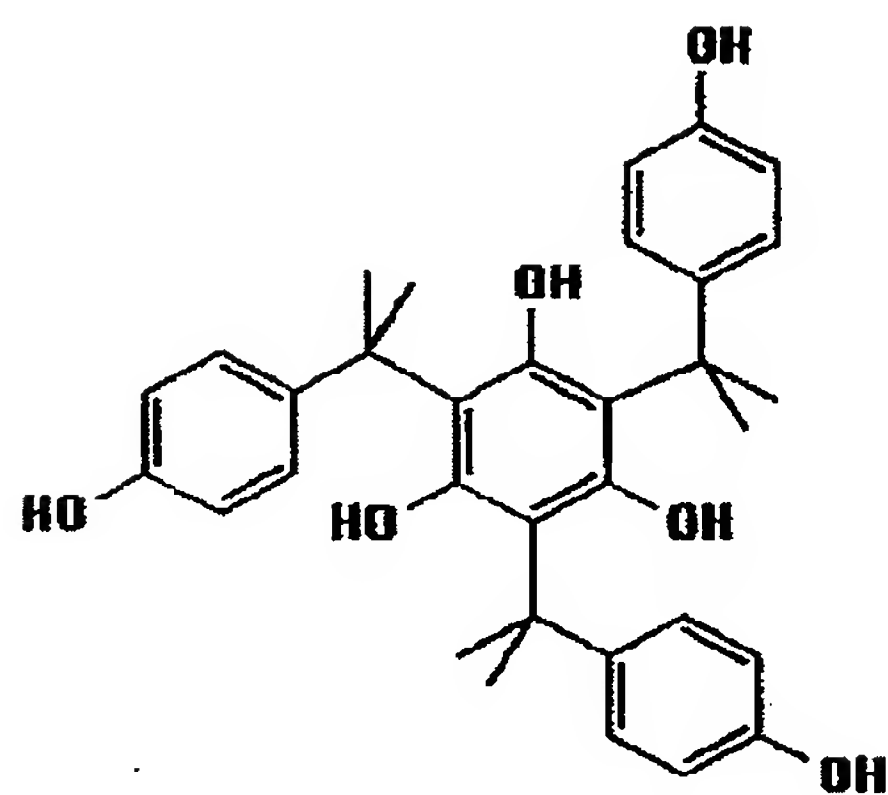
(88)



(89)

[0033]

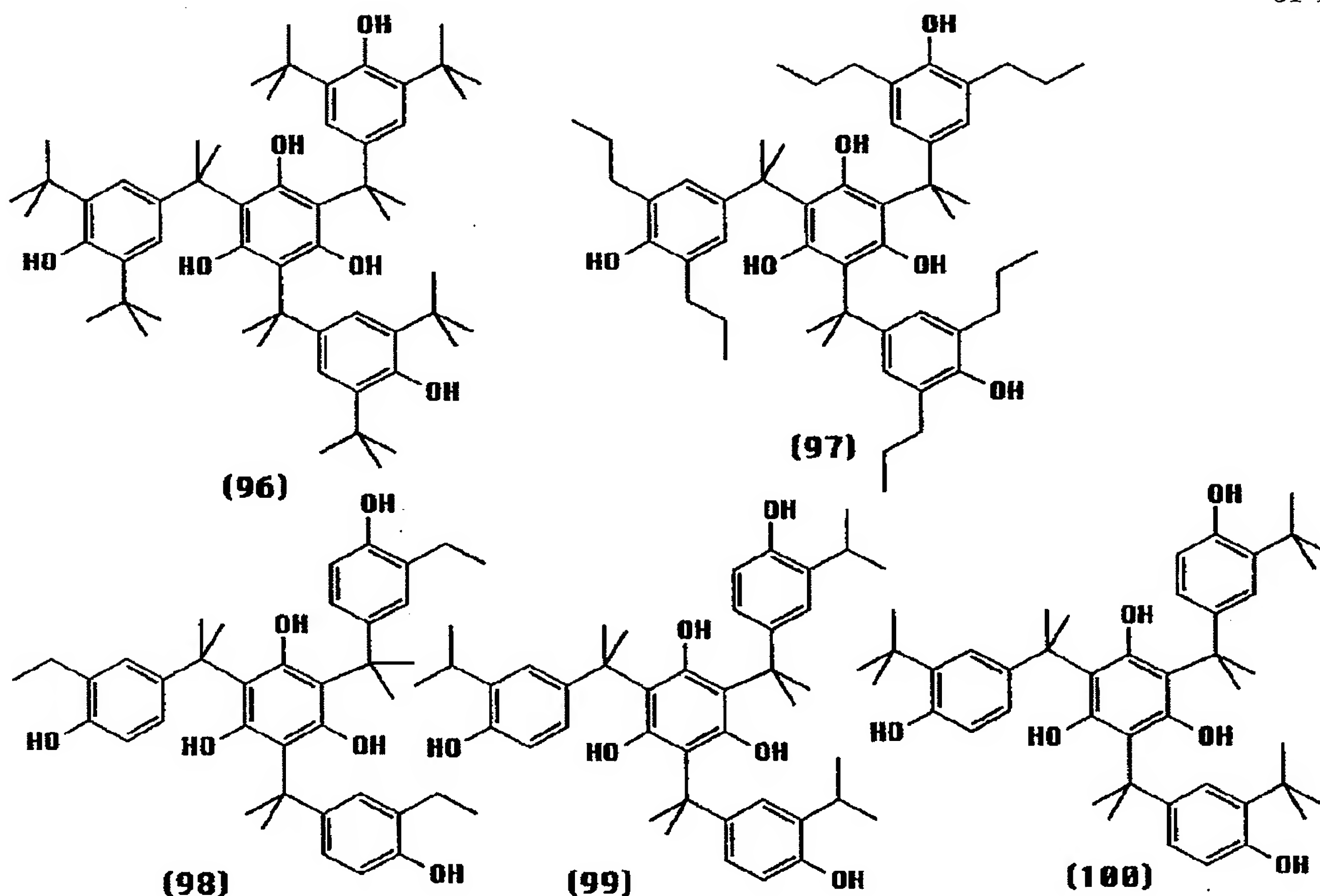
[Formula 19]



[0034]

[Formula 20]





[0035]the compound 1 – 70 weight sections which are expressed with a structural formula (1) to alkalis-soluble-resin 100 weight section in the photosensitive composition of this invention — desirable — 5 – 50 weight section and a photo-oxide generating agent — it is preferably used at a rate of 0.01 – 20 weight section 0.005 to 30 weight section. If there is less quantity of the compound expressed with a structural formula (1) than this range, dissolution rate change sufficient between an exposure part and an unexposed part will not be obtained, and a good resist pattern will not be obtained. Conversely, if more than this range, the spreading characteristic of resist will worsen. If there is less quantity of a photo-oxide generating agent than this range, sensitivity will become very low and will not be used. If there is more quantity of a photo-oxide generating agent than this range, due to the fall of the transparency of the resist film by a photo-oxide generating agent, a resist pattern will become a trapezoid and will cause the fall of resolution.

[0036]Usually, a compound of alkalis soluble resin, a photo-oxide generating agent, and the above-mentioned formula (1) dissolves these in a suitable solvent, and is used. As opposed to a compound expressed with this photo-oxide generating agent and a structural formula (1) as a solvent, and this resin, If it is a solvent which gives good coat nature with sufficient solubility, there will be no restriction in particular, but. Methyl cellosolve, ethylcellosolve, methyl-cellosolve acetate, Cellosolve system solvents, such as ethylcellosolve acetate, a diethyl oxalate, Ethyl pyruvate, ethyl-2-hydroxy butyrate, ethylacetoacetate, Butyl acetate, amyl acetate, ethyl butylate, butyl butyrate, methyl lactate, ethyl lactate, Ester solvent, such as 3-methoxy methyl propionate, propylene glycol monomethyl ether, Propylene glycol monoethyl ether,

propylene glycol monobutyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol series solvents, such as propylene glycol monobutyl ether acetate and dipropylene glycol wood ether, Ketone solvent, such as 2-hexanone, cyclohexanone, methyl amyl ketone, and 2-heptanone, these mixed solvents, or a thing that added aromatic hydrocarbon further is mentioned. As for a using rate of a solvent, it is preferred that they are 1 to 20 times as many ranges as a weight ratio to a total amount of solid content in a photosensitive composition.

[0037]In forming a resist pattern on a semiconductor substrate using a positive type photosensitive composition of this invention, Usually, a positive type photosensitive composition of this invention which dissolved in the above solvents can be applied on a semiconductor substrate, and it can be used as photoresist through each process of transfer of a pattern by prebaking and exposure, exposure afterbaking (post exposure baking-EB), and development. A semiconductor substrate is usually used as a substrate for semiconductor manufacture, and are a silicon substrate, a gallium arsenide board, etc.

[0038]A spin coater is usually used for spreading and light (157 nm, 193 nm, 222 nm, and 248 nm) which uses 436 nm of a high-pressure mercury-vapor lamp, 254 nm of 365-nm light and a low pressure mercury lamp, or an excimer laser as a light source is used for exposure. Light in the case of exposure may be not monochromatic light but broadcloth. Exposure by a phase shift method is also applicable. Light which uses especially a low pressure mercury lamp and an excimer laser as a light source is used suitably.

[0039]In a developing solution of a positive type photoresist composition of this invention. Sodium hydroxide, a potassium hydrate, sodium carbonate, a sodium silicate, Inorganic alkali, such as metasilicic acid sodium and an ammonia solution, ethylamine, Secondary amine, such as primary amine, such as n-propylamine, diethylamine, and di-n-propylamine. Tertiary amine, such as triethylamine and N,N-diethylmethylethylamine. What added alcohol, a surface-active agent, etc. can be used for quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydro-oxide and trimethyl hydroxyethyl ammonium hydroxide, or this.

[0040]A positive type photoresist composition of this invention is useful also as an object for IC manufacture not only manufacture of very large scale integration but general, an object for mask manufactures, an object for image formation, an object for liquid crystal display manufacture, an object for light filter manufacture, or an object for offset printing.

[0041]

[Example]Next, although an example is given and this invention is explained in more detail, unless this invention exceeds the gist, an example does not receive restrictions at all.

[0042]The synthetic example 1 (composition of tert-buthoxycarbonyloxy-ized polyvinyl phenol)

After adding 124 g of polyvinyl phenol (weight average molecular weight 5000), and 500 ml of acetone to the 1-l. 4 mouth flask provided with the nitrogen introducing pipe, the agitator, and the thermometer and making it dissolve in it uniformly, 0.2 g of N,N-dimethylamino pyridine was added as a catalyst, and it heated at 40 \*\* with the water bath. 50 g of di-tert-butyl-di-carbonate was slowly added to this, and stirring was continued for 4 hours. Subsequently, this reaction solution was fed into 4.5 l. of ion exchange water which added 9 ml of 36% concentrated hydrochloric acid, and polymer was collected. This polymer was again dissolved in acetone, this was supplied to 4.5 l. of ion exchange water, and reprecipitation recovered polymer. After 4 l. of ion exchange water washed this polymer 4 times, vacuum drying was carried out and 130 g of tert-buthoxycarbonyloxy-ized polyvinyl phenol was obtained. The percentage (it measures from

the rate of weight loss by the pyrolysis of resin) of the formation of tert-butoxycarbonyloxy of the phenolic hydroxyl group of this compound was 22.3%.

[0043]The synthetic example 2 (formation of tert-butoxycarbonyloxy of said compound (13))

3.23 g and 0.02 g of 4-N,N-dimethylamino pyridine were put into the 1-l. 4 Thu mouth flask provided with the nitrogen introducing pipe, the agitator, and the thermometer, 40 ml of tetrahydrofurans and said compound (13) were uniformly dissolved in it, and it heated at 40 \*\* with the water bath. 8.73 g of

di-tert-butyl-di-carbonate was slowly added to this, and stirring was continued at 40 \*\* for 4 hours.

Subsequently, this reaction solution was fed into 600 ml of ion exchange water, and the white solid was deposited. With ion exchange water, this solid was washed 3 times, vacuum drying was carried out, and 7.06 g of tert-butoxycarbonyloxy ghosts of the compound (13) were obtained. m/m+n of this compound was 1.

[0044]The synthetic example 3 (composition of tert-butoxycarbonyloxy-ized bisphenol A)

Put 400 ml of tetrahydrofurans, the bisphenol A 48g, and 0.17 g of 4-N,N-dimethylamino pyridine into the 1-l. 4 Thu mouth flask provided with the nitrogen introducing pipe, the agitator, and the thermometer, and it was made to dissolve uniformly, and heated at 40 \*\* with the water bath. 100 g of di-tert-butyl-di-carbonate was slowly added to this, and stirring was continued for 4 hours. Subsequently, this reaction solution was fed into 1 l. of ion exchange water, and the white solid was deposited. With ion exchange water, this solid was washed 3 times, vacuum drying was carried out, and 70 g of tert-butoxycarbonyloxy-ized bisphenol A was obtained.

[0045]As the resin 1.0g obtained in the example 1 of example 1 composition, and a compound expressed with a structural formula (1), As 0.43 g of tert-butoxycarbonyloxy ghosts obtained in the synthetic example 2, and a photo-oxide generating agent, Triphenylsulfonium 0.07 g of trifluoro methanesulfonate and 4.6 g of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate were mixed, and the resist sensitizing solution was prepared. After filtering this sensitizing solution with a 0.2-micrometer membrane filter, the spin coat was carried out on the silicon substrate, on the hot plate, bake was carried out for 90 seconds and 120 \*\* was used as the resist film of 0.75 micrometer of thickness. After exposing the resist film on this silicon substrate with the amount of energy of 12 mJ/cm<sup>2</sup> using the KrF excimer laser reduced-projection-exposure device by NIKON CORP. (NA=0.42), bake of the 80 \*\* was carried out for 90 seconds on the hot plate. Then, this resist film was developed for 1 minute in 2.38 % of the weight of tetramethylammonium hydroxide solution. Resolution was evaluated by observing the resist pattern obtained after development with a scanning electron microscope. As a result, 0.26-micrometer line And The space was resolved in good shape.

[0046]As a compound which reacts with the resin 1.0g obtained in the example 1 of comparative example 1 composition, and the acid by which it was generated by operation of light, and serves as alkali solubility, As the tert-butoxycarbonyloxy-ized bisphenol A 0.43g obtained in the synthetic example 3, and a photo-oxide generating agent, Triphenylsulfonium 0.07g of trifluoro methanesulfonate and 4.6 g of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate were mixed, and it was considered as the resist sensitizing solution. The spin coat of this sensitizing solution was carried out on the silicon substrate, on the hot plate, bake was carried out for 90 seconds and 120 \*\* was used as the resist film of 0.75 micrometer of thickness. After exposing the resist film on this silicon substrate with the amount of energy of 10 mJ/cm<sup>2</sup> using the NIKON KrF excimer laser reduced-projection-exposure device (NA=0.42), bake of the 80 \*\* was carried out for 90 seconds on the hot plate. Then, this resist film was developed for 1 minute in 2.38 % of the weight of

tetramethylammonium hydroxide solution. Resolution was evaluated by observing the resist pattern obtained after this development with a scanning electron microscope. As a result, 0.36-micrometer line And It did not resolve in shape good only to a space, but the remaining rate of membrane of the pattern smaller than this was remarkably low.

[0047]

[Effect of the Invention]The positive type photosensitive composition of this invention is high resolving power.

It is very useful.

---

[Translation done.]